Série E.
N° d'ordre : 23

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. MARCEL PESCHARD

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1re Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FERRONICKELS

2e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 Juin 1925 devant la Commission d'examen

M. PIERRE WEISS, *Président.*

MM. OLLIVIER
HACKSPILL
RIBAUD
} *Examinateurs.*

Éditions de la *REVUE DE METALLURGIE*
5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IXe)

1925

Série E.
N° d'ordre : 23

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. MARCEL PESCHARD

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1re Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FERRONICKELS

2e Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 Juin 1925 devant la Commission d'examen

M. PIERRE WEISS, *Président.*
MM. OLLIVIER, HACKSPILL, RIBAUD, *Examinateurs.*

Editions de la *REVUE DE METALLURGIE*
5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IXe)

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen : P. MULLER, Professeur de chimie générale et de chimie physique.

Doyen honoraire : E. BATAILLON.

Professeurs : A. X..., Mathématiques générales.

G. VALIRON, Calcul différentiel et intégral.

H. VILLAT, Mécanique.

M. FRÉCHET, Analyse supérieure.

E. ESCLANGON, Astronomie.

P. WEISS, Physique générale.

H. OLLIVIER, Physique générale.

E. ROTHÉ, Physique du Globe.

L. HACKSPILL, Chimie minérale.

H. GAULT, Chimie organique.

E. TOPSENT, Zoologie et anatomie comparée.

C. HOUARD, Botanique.

E. TERROINE, Physiologie générale.

J. DE LAPPARENT, Pétrographie.

M. GIGNOUX, Géologie et Paléontologie.

E. CHATTON, Biologie générale.

E. BAUER, Physique mathématique.

E. CORNEC, Chimie appliquée.

H. LABROUSTE, Physique du Globe.

G. RIBAUD, Physique générale.

F. VLÈS, Physique biologique.

Secrétaire : E. BONTEMS.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur PIERRE WEISS

Correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg

HOMMAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550001_0011

Les recherches dont voici l'exposé ont été entreprises à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

M. Pierre Weiss, Directeur de cet Institut, a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et mettre à ma disposition les moyens matériels nécessaires.

Je suis heureux de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la précieuse sollicitude avec laquelle il a suivi mon travail et guidé mes efforts.

Je remercie très vivement M. H. Ollivier, Professeur à la Faculté des Sciences, pour l'intérêt qu'il a bien voulu m'accorder et les excellents conseils qu'il m'a souvent donnés.

Contribution à l'étude des Ferro-nickels

PAR

M. PESCHARD

○ ○ ○

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

§ 1. — Depuis le développement des études physico-chimiques sur les alliages métalliques, les ferro-nickels et les aciers au nickel ont été l'objet de recherches renouvelées et diverses.

L'importance industrielle des métaux qui les composent ainsi que les propriétés inattendues que, dès l'abord, ils ont manifestées expliquent assez l'intérêt tout spécial qu'on s'accorde à leur reconnaître. Certains d'entre eux ont pris, d'ailleurs, une place de premier plan dans la métallurgie et diverses branches de l'activité industrielle, grâce à leur dilatation anomale, tandis que d'autres se préparent peut-être à prendre une importance comparable grâce à une perméabilité magnétique exceptionnelle.

Cependant, leur physionomie d'ensemble reste énigmatique. Leurs propriétés magnétiques, leur constitution ainsi que la nature de leur anomalie sont loin d'être élucidées : le présent travail est simplement une contribution à l'étude de ces questions.

L'investigation magnétique est ici un procédé de choix puisque les constituants fer et nickel s'aimantent fortement ; en outre, peu de méthodes sont capables d'atteindre une précision comparable à celle des mesures magnétiques, au-dessus aussi bien qu'au-dessous du point de Curie ; enfin, beaucoup de graphiques magnétiques sont rectilignes en l'absence de tout accident de structure : les points anguleux et les moindres anomalies s'y révèlent donc dans les meilleures conditions.

§ 2. — On connaît plusieurs variétés allotropiques du fer. Au-dessous de 920° C, la forme stable à l'état pur est celle d'un réseau de cubes centrés. On l'appelle fer α ou fer β, suivant que la température est inférieure ou supérieure à 771° C. (point de Curie), mais sous ces deux noms, c'est une même forme cristalline du fer que l'on désigne. Dans le domaine ferro-magnétique, l'étude complète a été faite par Curie. P. Weiss (40) a donné une mesure absolue de *l'aimantation spécifique à saturation* (moment magnétique de l'unité de masse aimantée à saturation) à la température ordinaire et, répétant la mesure à 20° absolus, en collaboration avec Kamerlingh Onnes (43), a déterminé le moment atomique. Il a été ainsi conduit à la découverte du magnéton.

Le point de Curie marque la limite d'existence de l'aimantation spontanée, le passage à cette température est accompagné d'un changement brusque dans la variation des constantes physiques, mais en réalité il n'y a pas de changement d'état. Le fer β est paramagnétique : à 920°, une transformation allotropique, appelée β-γ, affecte la marche de

toutes les constantes physiques par une discontinuité: la longueur diminue de 2,6 millièmes et la susceptibilité devient 9 fois plus petite dans un intervalle de température inférieur à 1 degré. Le phénomène est rapide ; il est accompli en quelques minutes si le fer est pur ; dans cette hypothèse encore, il est réversible. La moindre impureté fait apparaître une irréversibilité qui s'étend sur 10° à 20°. Le fer γ est paramagnétique ; il est cristallisé dans le système du cube à faces centrées.

Vers 1.400° C, une transformation nouvelle produit un accroissement brusque de la susceptibilité (Curie, Weiss et Foëx, Terry); le fer γ passe à une forme nouvelle appelée fer δ. Les observations sont difficiles à ces températures élevées.

§ 3. — Le nickel est plus simple. Il existe à la température ordinaire sous la variété cristalline du réseau de cubes à faces centrées. Son ferromagnétisme a été étudié surtout par P. Weiss ; son paramagnétisme, au contraire, a fait l'objet de recherches très nombreuses et parfaitement concordantes dans l'ensemble. On ne lui connaît pas de point de transformation allotropique ; son point de Curie est à 358°C. Au voisinage de cette température il jouit de propriétés magnétiques complexes parfaitement connues, mais incomplètement expliquées.

Les alliages de fer pur et de nickel ont été assez rarement préparés, mais l'étude des aciers au nickel avec diverses teneurs en carbone a retenu de nombreux chercheurs. Les propriétés de ces deux groupes d'alliages sont analogues. Il est certain, cependant, que celles des ferronickels sont plus simples. Or, elles sont déjà très compliquées, ainsi qu'on pourra le voir plus loin : c'est pourquoi je me suis efforcé de préparer des ferronickels aussi purs que possible.

§ 4.— Les diverses méthodes de recherches physico-chimiques ont été appliquées à ces alliages, particulièrement depuis que les très importants travaux de Hopkinson et de Ch.-Ed. Guillaume (aboutissant à la découverte de l'invar) ont fait pressentir l'abondance des phénomènes.

Les résultats obtenus ne sont pas tous concordants ; et ce n'est pas étonnant, car les propriétés physiques et mécaniques ne sont pas affectées de la même manière par les modifications internes. Il est donc nécessaire de les connaître toutes pour atteindre d'abord une vue complète et pour établir ensuite des interprétations cohérentes.

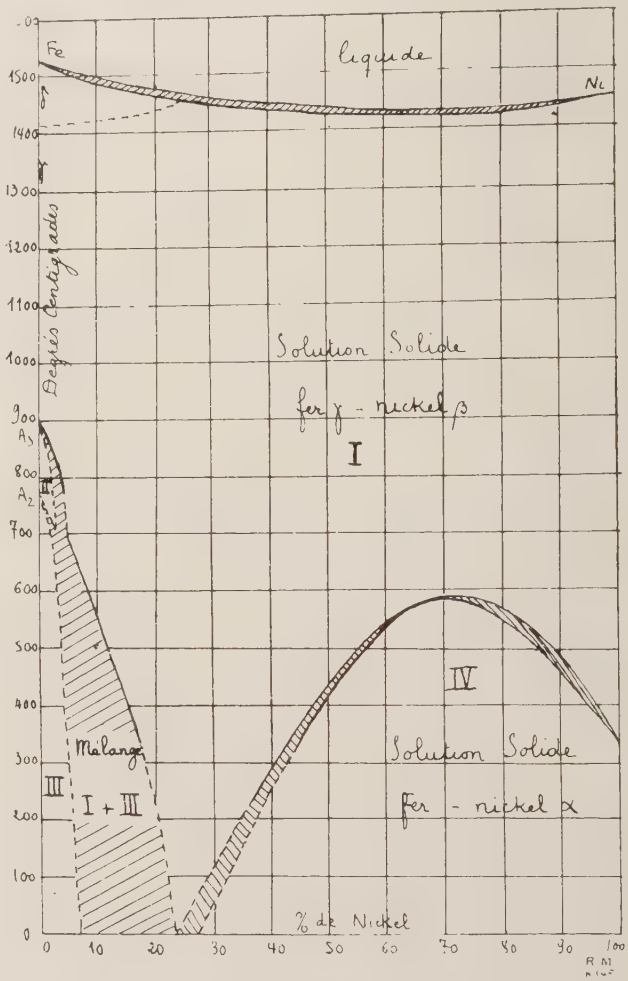


Fig. 1. — Diagramme thermique. En pointillé : courbes incertaines. Les indications des domaines sont hypothétiques.

Je donne ci-dessous un bref exposé permettant de se rendre compte du développement de nos connaissances sur cette question et de la marche corrélative des idées.

1° *Analyse thermique.* — Dans le mémoire de Guertler et Tammann (13) le diagramme de fusion est surtout à retenir. Le solidus et le liquidus sont à

peine écartés de 10° C et ne présentent pas d'accident notable dans tout l'intervalle du fer au nickel, sauf un point anguleux, d'ailleurs incertain, vers 34 % nickel. Un minimum très allongé entre 60 % et 80 % Ni a conduit les auteurs à émettre après Osmond l'hypothèse d'une combinaison $FeNi^2$.

Ruer et Schuz (fig. 1) (32), reprenant la question, ne trouvent aucun accident depuis le fer jusqu'au nickel, mais confirment que le solidus et le liquidus sont très rapprochés l'un de l'autre et légèrement concaves vers le haut.

Par conséquent, aux températures de fusion les ferronickels formeraient une suite ininterrompue de solutions solides. Le fer serait à l'état δ dans les alliages compris entre le fer pur et 25 % environ de nickel ; à l'état γ dans les autres.

Les courbes de refroidissement attestent des transformations ; mais leur interprétation est complexe, car les points de Curie s'y révèlent aussi bien que les modifications allotropiques. Les transformations se produisent à l'intérieur d'un domaine mal délimité et qui se termine du côté du fer suivant deux pointes : l'une de ces pointes paraît aboutir à la transformation β-γ, l'autre au point de Curie du fer β.

2° *Micrographie.* — Les recherches micrographiques de L. Guillet (16) ont abouti à une vue d'ensemble ; elles ont montré que la structure des aciers au nickel à la température ordinaire dépendait de la teneur en carbone et que, particulièrement, elle était austénitique pour tous les aciers au nickel qui contiennent plus de 1,6 % carbone. La teneur en carbone étant petite — par exemple, inférieure à 0,2 % — les aciers sont perlitiques s'ils contiennent moins de 12 % de nickel (environ), austénitiques s'ils contiennent plus de 28 % de nickel (environ) et martensitiques dans l'intervalle de ces compositions.

Dans aucun cas L. Guillet n'a observé de structure camacite-taenite analogue à celle des météorites (1).

(1) La camacite des minéralogistes contient 6 % de nickel, la taenite de 30 à 35 %; ces constituants forment souvent un eutectoïde, la plessite de composition incertaine (22 % ?).

Les micrographies de ferronickels effectuées par Guertler et Tammann (13) montrent uniquement des solutions solides avec dendrites de solidification fortement différenciées. Pas de perlite, ainsi qu'il était certain, vu la faible teneur en carbone ; pas de martensite entre 12 et 28 %. Ce dernier point est à noter, car les alliages compris dans ces limites ne sont pas austénitiques : leur fer dissous est à l'état α. Ils ont subi la transformation allotropique γ-β sans qu'il en résulte de marques visibles, sans qu'apparaissent les habituels fers de lance des plans de clivage (analogues à la martensite).

Dans les micrographies de Guertler et Tammann aucune trace de structure camacite-taenite n'est visible.

L'étude a été reprise par Hanson et Hanson (17), qui ont préparé des alliages ne contenant pas 1/1.000 de carbone + manganèse.

Après recuit à 1.300° C, ces auteurs annoncent de la martensite dans l'alliage à 25,5 %, ce qui concorde avec les observations de L. Guillet. Après refroidissement dans la neige carbonique, ces auteurs trouvent de la martensite dans l'alliage à 29,5 % et *dans l'alliage à* 41 % (ce qui est tout à fait surprenant). A la suite d'un refroidissement très lent jusqu'à 345° C et d'un recuit de 1.000 heures à cette température, les alliages contenant de 9 à 30 % Ni n'ont pas donné de martensite, mais bien « une structure double » qui nous apparaît sur la microphotographie comme identique à celle que C. Benedicks (4) avait obtenue dix ans auparavant par un refroidissement très lent à partir de 360° C dans un alliage à 11,7 % Ni. Ce ne serait rien autre que la structure camacite-taenite des météorites. Les éléments sont très petits aussi bien chez Hanson et Hanson que chez Benedicks, tandis qu'ils sont souvent visibles à l'œil nu dans les météorites (Cf. fig. 50).

D'une manière générale, on s'accorde à reconnaître que la diffusion est difficile au sein de ces alliages.

3° *Dilatation.* — L'étude de la dilatation impose la distinction des ferronickels et des aciers au nickel en *réversibles* et *irréversibles*. Les uns et les autres ont été étudiés par Guillaume (14) et par

Chevenard (7). Les travaux de ce dernier auteur fournissent une description précise et complète des phénomènes en l'absence de carbone. Les ferronickels *réversibles* sont riches en nickel ; ils sont compris entre les limites 34,4 % Ni qui représente la combinaison Fe^2Ni et le nickel pur. La première limite paraît certaine.

Les ferronickels *irréversibles* sont compris entre Fe^2Ni et le fer pur. Leur allongement (Δl) sous l'influence d'un échauffement présente une anomalie irréversible qui caractérise la transformation du fer β en fer γ.

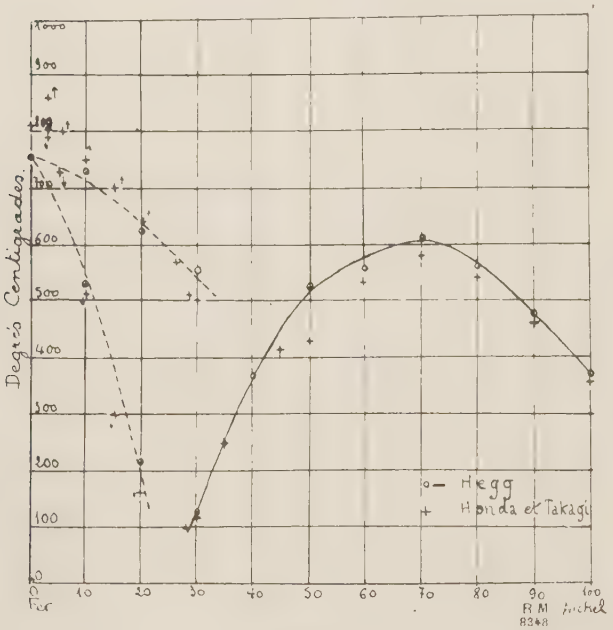


Fig. 2.

Pendant la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ l'alliage se raccourcit au lieu de s'allonger, tandis que la température s'élève. Au refroidissement, la transformation inverse se produit avec un retard variable, selon la composition et pouvant atteindre 500° C. Pendant la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ l'alliage augmente de volume. Cette augmentation est même visible à l'œil nu sur le culot poli de teneur 30 % Ni ; après refroidissement à l'air liquide, la surface polie est couverte d'aspérités (L. Guillet).

Les ferronickels *réversibles* possèdent également une anomalie de dilatation. Dans un intervalle de températures variable avec la composition, l'allongement Δl croît de moins en moins vite sans toutefois diminuer comme il arrive dans les irréversibles. Le domaine d'anomalie étant traversé, l'allongement recommence à croître normalement. En somme, l'anomalie se traduit par une région inflexionnelle réversible sur la courbe du coefficient de dilatation.

Le phénomène est particulièrement important pour Fe^2Ni et les alliages voisins ; en outre, la température ordinaire se trouve, pour eux, en plein domaine anomal. L'invar est l'un de ces métaux : il contient 36 % de nickel.

L'anomalie est de moins en moins grande à mesure que la richesse en nickel augmente ; elle disparaît complètement pour la teneur $FeNi^2$, mais elle est déjà très faible pour les teneurs voisines.

Enfin, entre cette dernière combinaison et le nickel pur, existe une nouvelle irrégularité de dilatation qui paraît se rattacher aux complications du point de Curie dans le nickel pur. Chevenard attribue la grandeur exceptionnelle de l'anomalie réversible, à une transformation de Fe^2Ni. Honda et Takagi (19), au contraire, ne reconnaissent l'existence d'aucune combinaison et pensent que l'irréversibilité ne prend pas fin vers 35 % Ni, mais existe jusque vers 70 %.

Volumes spécifiques. — Les mesures de F. Hegg (19) ne peuvent être retenues, les alliages étant poreux. D'après les expériences de Chevenard, les volumes spécifiques se rangent au zéro absolu sur 2 segments rectilignes qui se coupent à l'abscisse Fe^2Ni ; à 750° C, ils se rangeraient sur 3 segments rectilignes, le premier allant du fer à Fe^2Ni, le second de Fe^2Ni à $FeNi^2$, le troisième de $FeNi^2$ à Ni. Les angles de ces segments entre eux sont petits.

4° *Magnétisme.* — a) *Moments atomiques.* — Les seules déterminations sont celles de Hegg obtenues avec un appareil de torsion ; neuf alliages avaient été préparés. Les incertitudes expérimentales sont assez grandes ; néanmoins la courbe des

moments atomiques, dessinée par Hegg sans accident du fer au nickel, montre avec netteté que ces moments ne suivent pas la règle des mélanges.

b) *Courbes de transformation.* — La figure (2) représente les résultats de Hegg et ceux de Honda et Takagi. Les courbes en pointillé sont celles des transformations irréversibles ; la courbe en traits pleins représente des points de Curie.

Divers expérimentateurs ont tracé grâce à l'étude du ferromagnétisme, des courbes analogues ; les points obtenus par eux sont parfois écartés de 50° pour un même alliage. Citons : A. Dumas (9) ; Guertler et Tammann (13) ; Ruer et Schuz (32) ; Honda et Takagi (20).

c) *Paramagnétisme.* — Les premières expériences sont celles de Weiss et Foëx (44) ; elles montrent que, dans le domaine du paramagnétisme, il se produit des phénomènes compliqués. De nouvelles irréversibilités qui se manifestent pour les alliages riches en fer, s'étendraient jusqu'à l'alliage contenant 40 % de nickel. En outre, un « phénomène ψ » est signalé dans les alliages irréversibles à une température presqu'invariable. Ce phénomène est le premier accident rencontré en descendant à partir des températures élevées ; il se manifeste par un léger décalage de la droite qui représente l'inverse $1/\chi$ de la susceptibilité. Aux températures élevées, les alliages suivent la loi de Weiss. K. Honda (20) n'a pas trouvé le phénomène ψ et la loi de Weiss au-dessus de 700° lui semble approximative.

Les constantes de Curie paraissent se ranger sur une droite du nickel à Fe^2Ni, et à partir de cette composition s'écartent de la droite. Cette observation a permis à Weiss et Foëx d'émettre l'hypothèse de l'existence de la combinaison Fe^2Ni (1).

Un autre travail sur le paramagnétisme a été publié par Renker (30). Il offre une description compliquée des phénomènes.

d) *Magnétostriction.* — Nagaoka, Honda et Shimizu ont effectué un premier travail sur les alliages contenant de 24 à 70 % de nickel. L'aimantation produit un allongement dans le sens de l'aimantation dont la grandeur croît avec le champ. Dans une étude plus complète, Honda et Kido (22) ont mis en évidence un fait remarquable : l'allongement est nul quel que soit le champ pour un titre de 78 % en nickel. Ce fait pourrait être en rapport avec l'extrême perméabilité magnétique de l'alliage à 80 % de nickel appelé « permalloy ». C'est en tout cas le seul phénomène remarquable appartenant à l'alliage de cette composition.

L'allongement est négatif pour le nickel quel que soit le champ (raccourcissement relatif de 15 millionièmes dans un champ de 50 gauss).

Enfin, les observations précédentes ont été « confirmées et étendues » par le Bureau of Standards américain (8).

5° *Phénomènes thermo-électriques.* — La courbe du pouvoir thermo-électrique aux températures ordinaires résulte d'un mémoire de L. H. Ingersoll and others (24), elle présente un maximum vers 21 % nickel, un minimum très resserré vers 34 % Ni et un maximum aplati vers 50 % Ni. Pas de conclusion sûre. D'autre part, des transformations ont été localisées dans l'échelle des températures par Boudouard (5) qui mesurait la force électromotrice thermo-électrique produite par une différence de température entre les extrémités de baguettes longues de 10 cm. Il y a accord entre les résultats de Boudouard et ceux des auteurs qui ont étudié le ferromagnétisme.

6° *Résistivité.* — *En fonction de la température,* la résistivité des irréversibles est l'objet d'accidents qui correspondent à la transformation allotropique du fer ainsi que Hopkinson (23) l'a montré dès 1890. Au refroidissement, la transformation γ-β correspond à une diminution de la résistivité. Les expériences reprises beaucoup plus tard par Schleicher et Guertler (33) ont confirmé les observations de Hopkinson.

A la température ordinaire, de nombreuses mesures relatives à des ferronickels purs doivent être signalées : Ruer et Schuz (32), Burgess et Aston (6), Yensen (47), Ingersoll and others (24).

La courbe de résistivité en fonction de la compo-

(1) Idée émise par Ch. Ed. Guillaume en 1898 et abandonnée (semble-t-il) en 1903.

sition part du fer (10 microhms/cm.), croît à travers deux points d'inflexion jusqu'à un maximum dont l'abscisse est voisine de 34 % Ni (87 microhms/cm.) et décroît ensuite à travers deux autres points d'inflexion jusqu'au nickel (8 microhms/cm.).

L'existence de la combinaison Fe^2Ni peut paraître attestée par la forme de cette courbe ; il n'y a point cependant de certitude. Les combinaisons définies se traduisent en effet par des points de rebroussement.

7° *Conductivité thermique ; chaleur spécifique.* — D'après Ingersoll and others (24), la conductivité thermique entre 20 et 100° C. passe par un minimum pour les alliages de titres voisins de 34 % Ni. La chaleur spécifique entre 25° et 100° C. varie très peu du fer au nickel ; elle passe, d'après les mêmes auteurs, par un maximum peu sensible au voisinage de 34 % Ni. Les valeurs numériques sont les suivantes en calories-gramme :

Pour le fer : *environ* ..	0,1160
Pour le maximum :	0,1228
Pour le nickel :	0,1168

8° *Analyse radiographique.* — L'examen des ferronickels par les rayons X n'a manifesté que la transformation allotropique du fer sans dévoiler aucune combinaison, pas même Fe^2Ni.

Les alliages riches en nickel sont cristallisés dans le réseau du cube à faces centrées. La transition se fait d'après Miss Mary R. Andrews (2) entre 25 et 30 % Ni. Ce dernier alliage venant de fusion serait entièrement cristallisé dans le réseau du nickel (qui est aussi celui du fer γ). Un alliage à 22 % Ni est entièrement cristallisé dans le réseau des cubes centrés, qui est celui du fer α.

Mc. Keehan (25) a fait des observations analogues et a contrôlé le changement de structure qui accompagne le refroidissement à la température de l'air liquide des alliages voisins de 30 % Ni.

Il n'a rencontré dans son étude complète aucune combinaison définie, mais il a montré que le réseau du nickel se retrouve dans tous les ferronickels plus riches en Ni que 34,4 % et aussi dans ceux qui sont moins riches, mais qui contiennent le fer γ. Au contraire, les ferronickels compris entre le fer et 34,4 % et qui contiennent le fer β, sont cristallisés dans le réseau du fer β. La transition d'un réseau à l'autre se fait à la composition 34,4 %, c'est-à-dire Fe^2Ni.

§ 5. — En résumé, les auteurs sont en majorité d'accord sur ce fait qualitatif que les ferronickels doivent être divisés en deux classes au moins : les réversibles qui sont riches en nickel et dont la série commence vers 35 % Ni ; les irréversibles qui contiennent moins de 33 % de Ni. Mais comment passe-t-on des irréversibles aux réversibles et pour quel titre change-t-on de classe ? Sur ces points essentiels, nos connaissances sont incertaines. L'hypothèse de la combinaison Fe^2Ni n'a reçu aucune confirmation, ni des mesures de Renker, ni de celles de Honda, ni de l'analyse radiographique. Seuls, les travaux de Weiss et Foëx, de Chevenard sur les dilatations et peut-être ceux de Yensen et de Ingersoll and others semblent confirmer son existence. Au point de vue restreint du magnétisme des ferronickels, on jugera que les neuf alliages préparés par Hegg sont en trop petit nombre surtout si on considère, à la lumière des faits maintenant connus, la multiplicité des phénomènes, la variété des aspects. D'autre part, la précision des mesures de moments effectuées par Hegg atteint à peine le 1/100e dans les cas particulièrement favorables ; il en résulte, comme on l'a dit, que la courbe des moments atomiques manque de certitude ; entre les points expérimentaux, le tracé doit beaucoup à l'imagination. D'autre part encore la nature des transformations qui provoquent les phénomènes irréversibles est soupçonnée depuis longtemps. Osmond a supposé, le premier semble-t-il, que la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ du fer était en jeu, mais d'autres hypothèses plus compliquées furent émises également.

Les travaux de Chevenard (7) parus en 1914, 1917, 1921, 1922 et 1923 (alors que les présentes recherches touchaient à leur fin) ont apporté, ainsi que l'analyse radiographique, des confirmations décisives à l'hypothèse d'Osmond. Mais il restait désirable d'exercer le contrôle de l'observation magnétique : les deux méthodes d'investigation ne font nullement double emploi, elles se complètent heureusement et peuvent être comparées à deux vues

perspectives d'un même objet ; des détails visibles d'un point de vue peuvent fort bien être invisibles de l'autre.

Enfin, les observations de Renker conduisant à une description très complexe, en désaccord le plus souvent avec les expériences de Weiss et Foëx ne peuvent être considérées comme une base assez solide ni assez large pour établir une interprétation ; celles de Honda et Takagi, d'autre part, demandent une vérification ; il nous a donc paru qu'une nouvelle étude des phénomènes paramagnétiques dans les ferronickels était nécessaire.

§ 6. — Mais avant d'entrer dans le détail des méthodes suivies et des appareils employés, il est indispensable de rappeler brièvement les vues théoriques qui, depuis 15 ans ont apporté dans les phénomènes du ferromagnétisme, sinon la complète lumière, du moins une clarté nouvelle en même temps que le guide indispensable et jusqu'alors cherché en vain.

Les théories de P. Weiss reposent sur deux notions distinctes : l'hypothèse du champ moléculaire et la découverte expérimentale du magnéton.

Dans un mémoire classique (27), Langevin a donné une théorie du paramagnétisme rendant compte de la loi de Curie ; soient :

σ_m l'aimantation moléculaire ;
$\sigma_{m,o}$ la valeur (maxima) de cette aimantation au zéro absolu ;
H le champ magnétique appliqué à la substance ;
T la température absolue ;
R la constante des gaz parfaits.

Par un calcul de dynamique statistique où intervient la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann, on établit la relation (1)

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,o}} = \coth a - \frac{1}{a} \qquad (1)$$

avec la notation

$$a = \frac{\sigma_{m,o} H}{R T}. \qquad (2)$$

Et une conséquence de cette formule est que l'aimantation d'un corps paramagnétique cesserait d'être proportionnelle au champ H pour des valeurs énormes de celui-ci (1 million de gauss par exemple) et tendrait vers une limite.

Les valeurs actuellement réalisables de H sont donc à ce point de vue très petites et nous sommes fondés à remplacer le deuxième membre de (1) par le premier terme de son développement en série. Il vient alors

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,o}} = \frac{a}{3} = \frac{\sigma_{m,o} H}{3 R T} \qquad (3)$$

et

$$\chi_m = \text{coefficient d'aimantation moléculaire} = \frac{\sigma_m}{H} = \frac{\sigma_{m,o}^2}{3 R T} \qquad (4)$$

D'où la loi de Curie

$$\chi_m T = C_m = \frac{\sigma_{m,o}^2}{3 R} \qquad (5)$$

C_m est la constante de Curie moléculaire.

§ 7. — *L'hypothèse du champ moléculaire.* — La théorie de Langevin n'explique pas les phénomènes ferromagnétiques ; elle ne permet de faire intervenir que des champs de force trop faibles.

C'est alors que P. Weiss (41) pose les deux hypothèses suivantes qui définissent le « champ moléculaire ».

1° L'action de l'ensemble des molécules sur l'une d'entre elles est équivalente à un champ de force uniforme (champ moléculaire H_m) proportionnel à l'aimantation et dirigé comme elle, ce qui s'exprime ainsi :

$$H_m = N I = N \frac{D}{m} \sigma_m \qquad (6)$$

D étant la densité et *m* la masse moléculaire. Ce champ de force, d'origine *non magnétique*, est énorme vis-à-vis du champ extérieur.

2° Les actions mutuelles ainsi représentées sont les seules qui interviennent dans la rotation des molécules. (Autrement dit : abstraction faite du champ moléculaire, les molécules tournent aussi librement dans un métal magnétique que dans un gaz parfait).

Il résulte de ces hypothèses et des relations écrites, que les corps ferromagnétiques sont le siège d'une *aimantation spontanée*, stable en l'absence de tout champ extérieur. Cette aimantation spontanée possède à chaque température une valeur parfaitement déterminée et nous ne pourrions la mesurer

qu'en orientant l'aimantation de tous les domaines élémentaires dans une direction unique.

L'aimantation spontanée a une température T, n'est pas autre chose que la *saturation* à cette température, abstraction faite du très petit accroissement d'aimantation causé par le champ extérieur indispensable à la mesure. L'aimantation spontanée varie avec la température : elle s'annule au *point de Curie* Θ qui peut être calculé ; on trouve

$$\Theta = \frac{\mu_m \sigma_0^2 N D}{3 m R} \qquad (7)$$

et immédiatement, en combinant (7) avec (2) et (6) :

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{1 - \frac{T}{\Theta}} \qquad (8)$$

Cette équation (8) donne la variation de σ_m ou de *l'aimantation spécifique* à saturation σ qui est σ_m divisé par la masse moléculaire) en fonction de la température. La courbe qui représente cette variation se trouve au Ch. IV, fig. (35); on l'y compare à divers résultats d'expérience. Un tableau des valeurs numériques a été publié en particulier par R. Gans (12).

Enfin — et c'est là une des conséquences capitales de l'hypothèse — la marche de la susceptibilité magnétique au-dessus du point de Curie peut être déduite des relations précédentes. Le calcul conduit à la loi $\chi_m (T - \Theta) = Cm.$, qui est la *loi de Weiss*.

De très nombreuses expériences sont venues vérifier cette importante relation. Le présent travail — on le verra — la confirme à son tour en de larges intervalles de température.

§ 8. — L'anomalie thermique au point de Curie s'explique encore dans la même hypothèse ; elle réside dans un accroissement brusque de la chaleur spécifique et se rattache à l'apparition de l'aimantation spontanée. P. Weiss a calculé *a priori*, la grandeur de cette discontinuité et a trouvé pour le fer, le nickel et la magnétite des valeurs du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. La concordance entre ces nombres apporte à la théorie un appui décisif ; elle permet de croire à la réalité de l'aimantation spontanée. En revanche, l'accord n'étant pas rigoureux, on est conduit à penser que les hypothèses sont trop simples et ne représentent qu'une première approximation. Mais il n'est pas facile de les améliorer.

Récemment (45), P. Weiss a donné du champ moléculaire, une définition plus générale :

$$H_m = -\frac{\partial U}{\partial \sigma}$$

U étant l'énergie interne et σ l'aimantation. Cette définition ne préjuge rien sur la nature de ce champ de forces et permet très simplement l'application des principes de la Thermodynamique. Elle rend compte de la discontinuité de la chaleur spécifique au point de Curie, et conduit à retrouver exactement le phénomène magnétocalorique.

§ 9. — *Le Magnéton de Weiss*. — La mesure de l'aimantation spécifique à saturation au zéro absolu (σ_0) effectuée pour le fer et le nickel montre l'existence d'un moment atomique élémentaire contenu trois fois dans l'atome-gramme de nickel et onze fois dans l'atome-gramme de fer. Ce moment appelé *magnéton-gramme* a pour valeur 1.123,5 unités. Sa présence a été retrouvée dans le cobalt (9 magnétons) par extrapolation des nickel-cobalts et des ferro-cobalts, ainsi que dans la combinaison $Fe^2 Co$ qui compte 12 magnétons par atome.

L'étude des substances ferromagnétiques au-dessus du point de Curie, fournit le moment atomique par la formule (5)

$$C = \frac{\sigma_0^2}{3R}$$

(C étant la *constante de Curie*) ; on peut donc rechercher dans cet état le nombre de magnétons par atome. On trouve 8 pour le nickel au-dessus du point de Curie.

Enfin, l'application de cette même formule (5) à la susceptibilité des corps dissous permet de calculer encore le moment atomique dans cet état.

Dans la très grande majorité des cas, on trouve des moments atomiques qui sont multiples entiers du magnéton-gramme ; il est donc légitime de voir dans ce moment élémentaire, une grandeur fondamentale de la structure atomique.

CHAPITRE II

Techniques diverses

Première partie : Préparation des alliages.

§ 1. — Les phénomènes magnétiques sont très sensibles aux impuretés ; les points de Curie en particulier se déplacent de quantités notables sous l'influence de corps étrangers en faible quantité ; on doit penser que les caractères des transformations irréversibles qui donnent aux ferronickels leur physionnomie propre sont altérés eux aussi.

Le carbone spécialement doit être exclu ; sa présence en quantités petites ne change-t-elle pas les qualités du fer au-delà de toute prévision ? Sans insister, il convient de rappeler que les propriétés mécaniques des aciers sont très différentes de celles du fer et que l'important phénomène de la *trempe* existe dans l'acier grâce à la présence de carbone, mais n'existe pas dans le fer. De profonds changements, aussi, dans le magnétisme : la transformation $\beta \rightleftarrows \gamma$ se dédouble, devenant irréversible ; les cycles d'hystérèse sont modifiés, le magnétisme rémanent et le champ coercitif fortement accrus.

Il ne fallait pas, pour l'objet poursuivi dans le présent travail, que les anomalies des ferronickels puissent être rapportées au carbone ni à d'autres éléments. Nous désirions pousser aussi loin que possible l'étude de ces mélanges binaires ; il était nécessaire d'éviter très soigneusement toute impureté. D'ailleurs on y trouvait l'avantage de réduire au minimum les complications. Les alliages n'ont donc pas été préparés par la voie aluminothermique franchement suspecte.

§ 2. — Les constituants ont été le fer électrolytique en plaques et le nickel de la Mond Ni Co Ltd (Clydach, Glan). Le fer provient de livraisons faites à diverses époques ; on a réservé pour les alliages riches en fer ce qui restait d'une livraison faite avant-guerre et particulièrement pure. Après recuit, le fer est très mou ; on le coupe sans peine au couteau ; au microscope, il a les caractères habituels du fer électrolytique ; sa teneur en carbone est de l'ordre de 10^{-4}; son aimantation spécifique permet de le classer parmi les meilleurs fers Kohlswa. Il contient sans doute un peu d'hydrogène, mais ce n'est pas, semble-t-il, un gros inconvénient — pour les mesures ferromagnétiques au moins. — D'ailleurs, une partie de cet hydrogène s'élimine pendant la fusion.

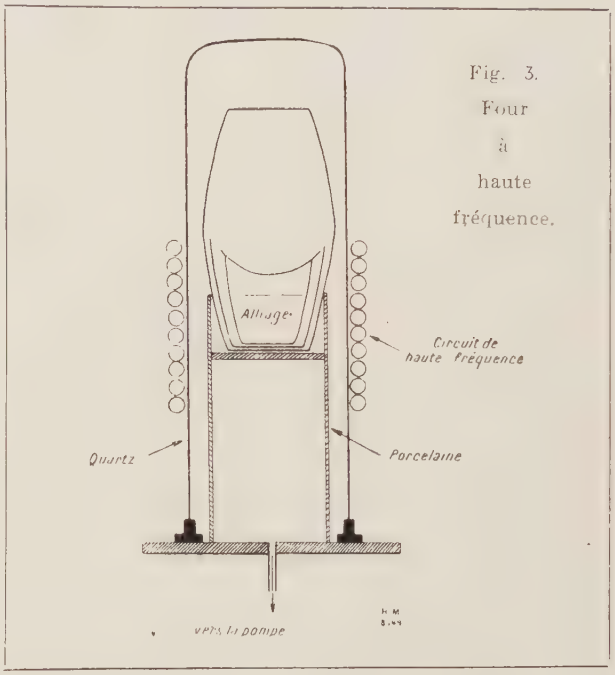


Fig. 3. Four à haute fréquence.

Pour les billes de nickel, la Mond Nickel C° Ltd (Clydach Glan.) donne l'analyse suivante :

Ni	99,89 %
Cu	0,004 %
Fe	0,053 %
C	0,045 %
S	traces
SiO^2	0,008 %

J'ai contrôlé la teneur en fer dans les billes utilisées ; elle n'atteint pas 3.10^{-4} .

§ 3. — Les fusions ont été faites dans les meilleures conditions (à l'abri du carbone et de l'air),

dans le four à induction par haute-fréquence de G. Ribaud (1) (31).

Chaque opération produit 20 grammes d'alliage.

Le fer concassé en petits morceaux et les billes de nickel étaient placés dans un petit creuset en alundum couvert par une très petite capsule de porcelaine. On le protégeait contre le refroidissement par rayonnement en le plaçant dans un autre creuset, qui se trouvait lui-même dans un troisième. Un quatrième creuset était renversé sur le dernier comme le montre la figure (3). Enfin, le tout était disposé à l'intérieur d'un tube de quartz glacé au préalable et appliqué par une garniture en laiton soigneusement rodée sur une plaque de verre rodée elle aussi.

Le vide était maintenu dans le tube de quartz par une petite pompe Gaede à mercure et contrôlé par un petit tube de Geissler. Les spires de tube de cuivre isolé qui constituent l'enroulement étaient disposées autour du tube de quartz à bonne hauteur.

Les fusions étaient faites sous une pression de quelques centièmes de millimètre : on voyait bien la fluorescence cathodique du tube de Geissler.

Puissance employée : 7,5 à 9,5 kw. sous 10.000 volts efficaces.

Durée de la fusion : 2 1/2 à 4 minutes.

Durée du refroidissement jusqu'à 50 — 100° C. : 30 minutes.

Tous les échantillons ont montré une soufflure souvent petite, très brillante, sans aucune trace d'oxydation et sur laquelle on voyait quelquefois de gros cristaux ainsi que des stries circulaires comme si la masse toute entière avait tourné autour de l'axe du four. Quoi qu'il en soit de cette remarque, l'analyse (dont on trouvera plus loin le détail) donne à croire que la masse fondue subit un brassage énergique. Cette méthode de chauffage à haute température est sûre et commode.

La surface du culot d'alliage a toujours (2) été couverte de magnétite, quelque soit le degré de vide atteint pendant la fusion ; il se peut que les petites quantités d'oxyde qui recouvraient les morceaux de fer se soient ainsi rassemblées à l'état liquide ; cette couche de magnétite était extrêmement mince, certainement beaucoup plus faible que 1/10 de mm. Les alliages riches en fer et le fer pur ont attaqué le creuset d'alundum, la silice du creuset étant — sans doute — réduite par le fer et l'alumine donnant peut-être avec Fe^2O^3, l'aluminate de fer.

Il s'est formé une croûte peu adhérente, sous laquelle la surface du culot apparaissait grise comme l'intérieur même. Rien ne permet de penser que les produits de cette attaque aient pénétré dans le métal.

Il paraît, d'ailleurs, difficile de trouver une substance inattaquable par le fer en fusion ; un essai tenté avec un creuset de magnésie n'a pas mieux réussi. Trente échantillons ont été ainsi préparés ; certains d'entre eux, faisant double emploi, ne sont pas cités dans la suite.

§ 4. *Analyses.* — On a recherché séparément le fer et le nickel.

Les dosages du fer ont été faits par voie volumétrique. L'alliage dissous dans SO^4H^2 étendu et chaud, est traité par NH^4Cl et un excès d'ammoniaque ; il se précipite $Fe(OH)^3$ (2 à 3 dgr.) qu'on recueille sur filtre et qu'on lave soigneusement.

Puis, selon les indications de Treadwell (36) on dissout le précipité sur filtre dans HCl ; on fait bouillir et on réduit à chaud par $SnCl^2$ en solution chlorhydrique ; on ajoute 10 cc. d'une solution saturée de $HgCl^2$ pour éliminer l'excès de chlorure stanneux. Enfin, on titre par MnO^4K en présence de PO^4H^3 et de SO^4Mn. La méthode est délicate ; mais avec un peu d'habitude, on réalise rapidement une série cohérente de mesures. D'ailleurs les dosages du fer avaient surtout de l'intérêt pour les alliages riches en nickel ; les conditions du dosage étant invariables (puisqu'on peut faire varier la masse de matière analysée et avoir une masse invariable de $Fe(OH)^3$ le titre en fer était connu avec une erreur relative invariable, donc avec une précision absolue d'autant plus grande que l'alliage était plus voisin du nickel. Une valeur excellente

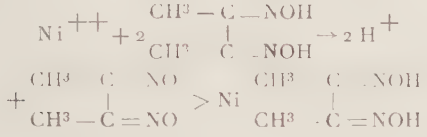
(1) Je remercie très vivement M. G. Ribaud et M. J. Meyer qui ont bien voulu mettre à ma disposition le four installé par eux, et m'initier avec beaucoup d'obligeance à son emploi.

(2) Sauf chez les alliages très riches en nickel (67 % au moins) et le nickel lui-même qui a fourni un culot parfaitement poli et réfléchissant comme un miroir.

du titre en Ni s'en déduit évidemment par différence.

Les dosages du nickel ont été faits directement, mais surtout pour les nombreux alliages voisins du fer. La technique adoptée repose (37) sur la précipitation de la diméthylglyoxime de nickel (méthode de Tschugaeff-Brunck). On a encore suivi exactement les indications de Treadwell :

« A la solution qui contient le fer à l'état ferrique, on ajoute de 1 à 3 gr. d'acide tartrique ; « on rend la solution légèrement ammoniacale pour « s'assurer qu'il y a suffisamment d'acide tartrique, « on acidifie légèrement par HCl, on chauffe à « l'ébullition et on précipite le nickel par la dimé- « thylglyoxime.



« on ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à odeur « persistante. On filtre aussitôt le précipité cristallin « rouge... ; on lave à l'eau chaude, on essore le « mieux possible et on sèche entre 110° et 120° « jusqu'à constance de poids. »

L'oxime de nickel contient 20,31 % de nickel.

Dans l'ensemble, l'analyse a confirmé la composition synthétique. Cela prouve que la masse fondue a subi un brassage qui l'a rendue homogène. Les écarts les plus grands se rencontrent pour les titres voisins de 50 % ; ils ne provoquent pas de changement de titre supérieur à 1 %. C'est d'ailleurs dans cette même région que les compositions sont le moins bien connues, aucun des deux dosages n'étant particulièrement bon.

§ 5. — La taille des échantillons en forme d'ellipsoïdes, n'a pas donné de difficultés spéciales ; à signaler cependant la dureté de l'alliage à 11 % Ni et la fragilité de l'alliage à 67 % Ni. Rien de spécial pour le titre de 35 %.

Cette taille a été habilement faite au tour par M. Fricker, mécanicien de l'Institut de Physique. La plupart des ellipsoïdes ont un grand axe voisin de 8 mm. 8 ; les petits axes vont en croissant du fer (3 mm. 60) au nickel (6 mm. 28). De cette manière, la masse augmente tandis que diminue l'aimantation spécifique et le moment de l'échantillon est ainsi maintenu en d'étroites limites ; en outre, les variations du champ démagnétisant sont également réduites, mais c'est là un point moins important.

Deuxième Partie

Appareils et méthodes

A. — Mesures d'aimantation spécifique

§ 6 *Méthode*. — Nous avons besoin de valeurs précises (au 1/1000) pour l'aimantation spécifique à la température ordinaire et aux températures plus basses, car notre but est la détermination des aimantations spécifiques au zéro absolu et ensuite des *moments atomiques*.

Les mesures sont relatives ; elles sont faites dans un appareil étalonné à l'aide d'un moment connu. En l'espèce, j'ai fait usage d'un ellipsoïde de fer Kohlswa étudié par P. Weiss et dont l'aimantation spécifique avait été déterminée par une autre méthode (voir P. Weiss J. de phys. 1907).

Ce sont d'ailleurs les mesures absolues de P. Weiss qui servent de repère à la plupart des chercheurs dans ce domaine ; il est bon de constater que ce sont actuellement les seules vraiment précises et sûres.

Les divers échantillons sont comparés entre eux en mesurant le flux d'induction magnétique qu'ils produisent à travers des bobines convenablement placées. Grâce à leur forme d'ellipsoïdes, ils sont le siège d'un champ démagnétisant uniforme dont la direction est d'ailleurs celle du champ extérieur, si leur grand axe est lui-même dans la direction de ce dernier.. Cette condition est d'autant plus aisée à réaliser qu'elle correspond à l'orientation d'équilibre stable de l'ellipsoïde dans le champ. La connaissance du champ intérieur (réellement agissant) ne présente donc aucune difficulté sérieuse.

Le flux d'induction magnétique est mesuré par un galvanomètre balistique de la manière suivante : on extrait *brusquement* l'ellipsoïde du champ où il était placé et on l'éloigne ; une charge électrique prend naissance dans le circuit des bobines et tra-

verse le balistique dont le cadre est lancé hors de sa position d'équilibre.

L'idée n'est pas nouvelle: P. Weiss l'a exposée en 1905 (42), Alder (1) l'a utilisée pour l'étude de certains alliages nickel-cuivre ; je pense avoir apporté de notables améliorations au dispositif d'Alder. Plus récemment P. Weiss et R. Forrer (46) ont également utilisé, en la portant à un extrême degré de précision, une méthode d'induction reposant sur le même principe, mais avec des variantes répondant à un but différent du mien.

J'ai trouvé dans cette méthode soigneusement mise au point divers avantages :

a) Elle est *rapide :* la durée d'une mesure est comparable à celle de la période d'oscillation du galvanomètre ; on étudie la loi d'approche d'un alliage (8 points expérimentaux, chaque point figurant la moyenne de 4 lectures) en 20 minutes.

b) Elle est *sûre*. L'appareillage est très simple, les organes mobiles sont robustes, indéréglables ; la température, seule, peut modifier le circuit de mesure en faisant varier la résistance des conducteurs mais ce défaut s'élimine spontanément dans les comparaisons, le fer étalon étant repéré avant et après la série de mesures sur chaque échantillon.

D'ailleurs pendant l'hiver, la température du laboratoire ne subit pas de variations supérieures à 1° C. grâce à un chauffage judicieusement choisi.

Par suite, les déviations du balistique (valeur moyenne de 4 lectures) pour le fer avant et après la série de mesures concordent le plus souvent à 1/2000 près.

Exemple :

Mesures du 6 décembre 1922. Température du laboratoire 16°2. *Débuts* des observations : *Fer.* Déviations du balistique : *Millimètres :* 294,1 ; 293,9 ; 293,9. *Moyenne :* 293,97.

Observations :

a) 32 lectures (8 champs différents) sur l'alliage à 19 % nickel (à — 79° C).

b) 32 lectures (8 champs différents) sur l'alliage à 15,9 0/0 nickel (à — 79° C).

Fin des observations (1 heure 1/2 après le début, environ) : *Fer.* Déviations : *Millimètres :* 294,1 ; 293,9 ; 294,0. *Moyenne* 294,0.

c) Le champ démagnétisant est bien connu ; il est relativement faible puisqu'il s'exerce dans le sens du grand axe ; c'est un avantage qu'on ne trouve pas dans la méthode de torsion employée, entre autres, par Hegg (loc. cit.).

d) Enfin la mesure effectuée ne dépend en rien de la *densité* du corps, on atteint directement le moment magnétique de l'échantillon dont la *masse* est connue : donc, sans aucune correction, le moment de la masse-unité. C'est un avantage particulièrement précieux puisque nous attachons une grande importance aux mesures à basse température. La dilatation des ferronickels aux basses températures était très mal connue il y a peu de temps ; les recherches de P. Chevenard ont précisé, depuis cette question, mais notre méthode reste encore supérieure aux autres, puisqu'elle n'exige à ce point de vue aucune correction.

Au contraire la méthode de torsion fournit le carré I^2 de l'intensité d'aimantation qui est, comme on le sait, le moment de l'unité de volume. A partir de cette donnée, il faut connaître *la loi de dilatation jusqu'au zéro absolu* pour déterminer le moment atomique.

§ 7. — L'électro-aimant est du type Weiss, à conducteurs tubulaires, refroidis par un courant d'eau ; l'échauffement est à peine sensible après 2 heures pour une intensité de 45 ampères. Les pièces polaires sont limitées par leurs sections droites ; elles ont pour diamètre 9 cm. et définissent un entrefer de 28 mm.

Le champ au centre de l'entrefer a été déterminé par la méthode statique de la balance de Cotton et contrôlé par des mesures balistiques avec un fluxmètre étalonné. Les résultats concordent en moyenne à 3/1000 près ; on a conservé ceux de la méthode statique.

L'arc rectiligne de la balance a une longueur de 2 cm. 01 (balance n° 2 de la collection de l'Institut de Physique) ; avec un courant de 2 A, 196 dans le conducteur et un champ de 7275 gauss, l'équilibre exige 6 g. 55.

Intensité du courant dans l'électro-aimant Ampères	Champ au centre de l'entrefer Gauss
19,10	3658
29,55	5396
30,51	5590
40,75	6562
51,40	7275

Sur le graphique que l'on peut tracer immédiatement, on constate l'existence d'une courbure qui marque le commencement de la saturation des pièces polaires.

Les intensités du courant dans l'aimant sont mesurées par un Ampèremètre Siemens et Halske corrigé des effets de température et étalonné par le constructeur. Il est pourvu d'un shunt tel que l'échelle entière corresponde à 75 ampères. Les lectures sont faites au 1/1000 pour un courant de 50 ampères. C'est une précision plus que suffisante étant donné que la connaissance du champ interviendra seulement pour déterminer la loi d'approche de la saturation ; une erreur sur le champ introduit au voisinage de la saturation une erreur beaucoup plus petite sur la valeur de l'aimantation spécifique.

§ 8. — Le circuit induit comprend: 2 bobines « de mesure », le galvanomètre balistique, une boîte de résistances (d'ailleurs en court-circuit), une induction mutuelle d'étalonnage, 2 bobines « de compensation ». Sa résistance est voisine de 10 ohms, elle est invariable, le système une fois réglé ; les contacts sont soudés ; les fils ont tous été plongés dans la paraffine bouillante ; ils forment torsade pour éviter toute induction parasite. Un bouton permet la mise en court-circuit du galvanomètre.

Les 2 bobines « de mesure » sont identiques ; elles sont plates, formées d'une couche unique de spires. Ces spires ont été enroulées au tour et collées à la gomme laque sur une lame mince de mica ; on les a recouvertes ensuite d'une couche mince de paraffine afin d'assurer l'isolement ; elles sont collées à la gomme laque aux bouts des pièces polaires et aussi bien centrées que possible.

L'ellipsoïde est placé au centre de l'entrefer et les grandes spires des bobines sont disposées vis-à-vis de lui comme des bobines d'Helmholtz. Il eût été avantageux de donner à toutes les spires le même diamètre, mais une telle disposition eût réduit l'entrefer qui est juste suffisant pour contenir le vase Dewar nécessaire dans les mesures aux basses températures. On a donc choisi simplement des bobines plates ; les spires centrales ne recueillent guère de flux et augmentent la résistance ; elles sont gênantes pour la construction : on les a supprimées.

Chaque bobine spirale se compose de 32 spires ; la plus petite de ces spires a un diamètre de 25 mm.; la plus grande a un diamètre de 75 mm.; le fil de cuivre isolé à la soie qui les forme a une épaisseur de 7/10 mm.

Les 2 bobines sont associées en série pour que les effets d'induction s'ajoutent quand on extrait l'ellipsoïde.

Le galvanomètre a été construit à l'atelier de l'Institut de Physique. Des shunts magnétiques convenablement placés le règlent à l'amortissement critique ; dans ces conditions, après avoir été lancé, le cadre atteint son amplitude et revient pratiquement au zéro en 15 secondes. L'instrument est placé sur une table de pierre scellée dans le mur ; il est protégé par des cales isolantes contre les courants parasites qui circulent dans le sol ; ses déviations sont lues par la méthode habituelle de Poggendorf. Un miroir concave de rayon égal à 3 mètres forme sur une bonne échelle au millimètre un spot rectiligne. La position de l'échelle sur la table est repérée.

§ 9. *Une correction.* — L'ensemble galvanomètre-échelle a été étalonné car les déviations ne sont proportionnelles aux charges induites qu'en première approximation seulement.

En effet :

L'entrefer du galvanomètre n'est pas rigoureusement uniforme ; le champ n'est pas radial au voisinage des bords ; l'axe du fil de torsion n'est pas confondu avec l'axe de l'entrefer ; l'échelle n'est pas circulaire et peut n'être pas correcte.

On élimine la plus grande partie des petites erreurs qui proviennent de ces causes en utilisant seulement une petite portion de l'échelle ; c'est pour cela que les masses et les dimensions des ellipsoïdes ont été choisies comme je l'ai déjà dit.

En fait, 2 déviations sur 3 (environ) sont comprises entre 270 mm. et 310 mm., deux seulement sont entre 240 mm. et 200 mm., et une seule au-dessous de 200 mm.

La correction devait donc être faite dans l'intervalle 200 mm. — 300 mm.

Je l'ai obtenue à l'aide d'une induction mutuelle formée d'un long solénoïde autour duquel se trouve une petite bobine insérée dans le circuit des bobines de mesure et du balistique. Cette petite bobine compte 100 spires. Le solénoïde compte 356 spires réparties régulièrement en une couche longue de 380 mm. Le diamètre du solénoïde (compté sous le fil) est 41,1 mm. ; le diamètre du fil est 1,1 mm. Dans le circuit du solénoïde sont placés un bon ampèremètre (Siemens et Halkse, sans coefficient de température) et un commutateur.

On coupe un courant A ampères et on note la déviation δ du balistique ; on commute ensuite le courant au préalable rétabli et on note la déviation Δ. Si les déviations étaient proportionnelles aux charges on aurait $\Delta = 2\ \delta$. Or, on trouve dans l'étendue explorée $\Delta > 2\ \delta$. L'écart à la proportionnalité est dans le même sens que l'effet de tangente trigonométrique : les déviations croissent plus vite que les charges. L'ampèremètre n'intervient qu'à titre de repère : on lui demande seulement de permettre une lecture précise.

Exemple : A = 0,600 ampères.

Rupture : $\delta = 127{,}83$ mm.

Commutation : $\Delta = 256{,}15$ mm.

Or, $2\ \delta = 255{,}66$ mm. L'écart $\Delta - 2\ \delta = 0{,}49$ mm. est petit mais non négligeable :

$$\frac{\Delta - 2\delta}{\Delta} = \frac{1}{500}$$

Il faut répéter que nous n'avons pas fait de mesures aussi écartées que les valeurs numériques de cet exemple. A priori, on peut écrire un développement de la forme :

$$q = A\delta + B\delta^2 + C\delta^3 + D\delta^4 + E\delta^5 + \ldots$$

En prenant la moyenne des déviations dans un sens et dans l'autre on éliminerait $B\ \delta^2$ et $D\ \delta^4$, mais l'avantage serait mince étant donné la petitesse de la correction ; d'autre part, il faudrait commuter souvent le courant dans l'aimant, et ce serait une perte de temps appéciable. Enfin, l'échelle dont on dispose n'a que 50 cm. de long.

Après essais, on a préféré faire toutes les mesures dans le même sens et établir une table de correction en conséquence.

On a écrit dans l'intervalle utilisé :

$$q = A\delta + B\delta^2 + C\delta^3 \quad (\delta \text{ en millimètres})$$

avec

$$B = -2{,}1 \cdot 10^{-6} A$$

et

$$C = -4{,}3 \cdot 10^{-8} A$$

donc

$$q = A\,(\delta - 2{,}1 \cdot 10^{-6}\,\delta^2 - 4{,}3 \cdot 10^{-8}\,\delta^3)$$

Soit Qo le moment d'un ellipsoïde dont l'extraction produit la déviation $\delta = 300$, on a :

$$Qo = A\,(300 - 2{,}1.\ 10^{-6}\ (300)^2 - 4{,}3.\ 10^{-8}\ (300)^3 = 298{,}7\ A.$$

$$A = \frac{Q_0}{298{,}7}$$

Soit ensuite un moment x dont l'extraction produit une déviation 200 mm. :

$$\frac{x}{Q_0} = \frac{1}{298{,}7}\left(200 - 2{,}1 \cdot 10^{-6}\,(200)^2 - 4{,}3 \cdot 10^{-8}\,(200)^3\right)$$

$$\frac{x}{Q_0} = 0{,}6681$$

La loi de proportionnalité des déviations aux moments aurait donné :

$$\frac{x}{Q_0} = 0{,}6666$$

On peut admettre cette loi *en corrigeant la lecture :* 200 mm. et en lui substituant la valeur : 300. 0,6681 soit 200,43 mm.

De cette manière, on établit la table de correction ; les lectures sont d'autant moins corrigées qu'elles sont plus voisines de 300 mm. ; ainsi le fer et les alliages à 5 0/0, 11 0/0, 16 0/0, 19 0/0, 25 0/0 de nickel ont donné (dans l'air liquide) les déviations respectives : 299,7 ; 308,1 ; 315,0 ; 307,1 ; 305,8 ; 294,5 mm.

La plus grande correction à faire pour ces 6 échantillons est de — 0 mm. 07, donc infime.

§ 10. *Maintien et extraction de l'ellipsoïde.* — La figure (4) représente l'appareil. Un trépied massif en bois, fixé à la table d'expériences porte deux plates formes au travers desquelles coulisse un tube de laiton non magnétique. Une pince d'ivoire (4 bis) fixée à ce tube retient l'ellipsoïde dont les pointes s'engagent dans deux petits trous percés

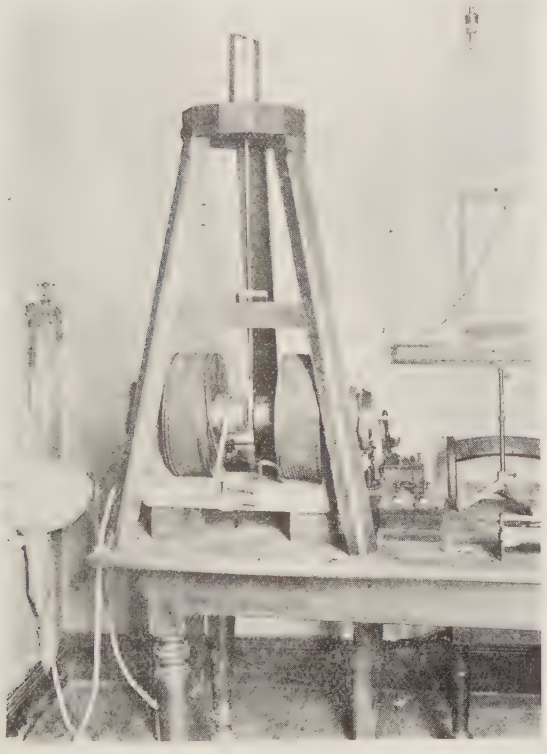


Fig. 4.

dans les branches au voisinage de l'extrémité. Une bague mince en laiton peut glisser le long de la pince d'ivoire et assurer le maintien d'un ellipsoïde de dimensions quelconques. On a choisi l'ivoire pour diverses raisons : la matière de la pince doit être élastique, peu cassante, même à la température de l'air liquide ; elle doit mal conduire la chaleur puisqu'elle est plongée dans un bain froid ; enfin, elle doit être dépourvue de ferromagnétisme, même en traces. L'ivoire remplit ces conditions.

Le tube est guidé par 2 plaques de laiton fixées sur les plates formes et percées d'un trou égal au diamètre du tube (fig. 4 ter). Il s'oriente d'une manière invariable, grâce à 3 lames de laiton soudées tangentiellement à 120° l'une de l'autre qui viennent s'introduire dans 3 encoches étroites creusées dans trois autres lames solidaires de la plate-forme inférieure.

On a vérifié au microscope que la position de l'ellipsoïde était parfaitement définie de cette manière ; elle se trouve dans la région centrale de l'entrefer.

Le mouvement d'extraction est produit par un ressort à boudin en acier, enroulé autour du tube.

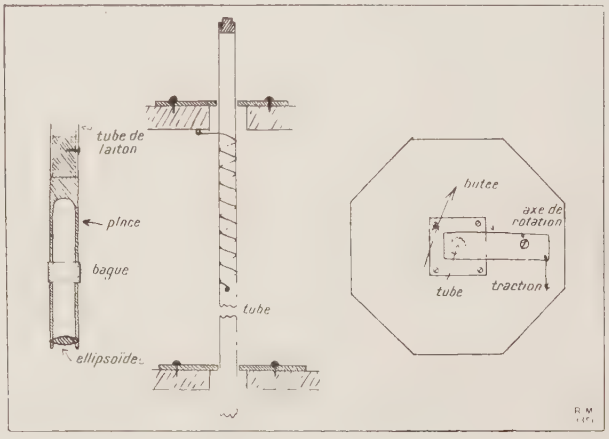


Fig. 4 bis et 4 ter.

Ce ressort est allongé quand le tube est descendu à sa position d'attente, l'ellipsoïde étant dans l'entrefer. Il suffit, en tirant une ficelle, de faire tourner la butée qui retient la tête du tube. Cette butée est disposée sur la plate-forme supérieure. En un temps voisin de 1/20 sec., l'échantillon se trouve éloigné des bobines de mesure et placé dans une région où le champ magnétique est faible, beaucoup trop faible pour saturer. D'ailleurs sa nouvelle orientation se trouve (par un effet du ressort) à angle droit de la première ; le petit axe est donc parallèle au champ et le coefficient du champ démagnétisant est plus grand.

La position d'arrêt du tube est invariable ; elle est fixée par un amortisseur à ressort que l'on voit bien, sur la photographie, au-dessus de la plate-

forme supérieure. Un léger déplacement de part et d'autre de cette position ne produit aucune déviation sensible du balistique.

§ 11. *Mise au point : bobines de compensation.* — L'appareil étant ainsi monté et l'aimant excité, on constate que toute mesure est impossible parce que le galvanomètre est en perpétuel mouvement. Le spot animé de déplacements brusques se meut au hasard sur la règle et atteint parfois des élongations de 5 *centimètres*. C'est que le courant d'excitation n'est pas absolument constant. Les accumulateurs sont en très bon état, leur capacité est grande ; les contacts sont soignés et bien serrés et les déviations de l'ampèremètre sont imperceptibles. Mais les bobines de mesure et l'électro-aimant non saturé, constituent un amplificateur puissant pour les variations du courant ; d'autre part le galvanomètre est très sensible. On calcule facilement que le spot resterait au repos à 1/10 mm. près si le courant débité par les accumulateurs était fixe à 10^{-5} ampère près. Or ce courant atteint 40 ampères.

On ne peut l'améliorer ; on ne peut empêcher les variations du champ, mais on peut combattre les variations de flux. Il suffit de disposer sur les pièces polaires des bobines de compensation qui seront réglées de manière à embrasser le même flux que les bobines de mesure. On les associe avec ces dernières en série de manière que les forces électromotrices induites se retranchent.

La « compensation » ne s'étend qu'en partie à la variation de flux qui accompagne l'extraction de l'ellipsoïde ; tout se passe à ce point de vue comme si la sensibilité du circuit induit était légèrement diminuée. On peut réduire d'ailleurs ce petit inconvénient en éloignant les bobines compensatrices des bobines de mesure.

L'expérience a montré qu'il suffisait de 5 spires enroulées sur les pièces polaires à 10 cm. environ de l'entrefer pour immobiliser complètement le galvanomètre. Mais l'expérience a montré également que la compensation n'était très bonne que pour un champ donné ; si elle est réalisée pour une

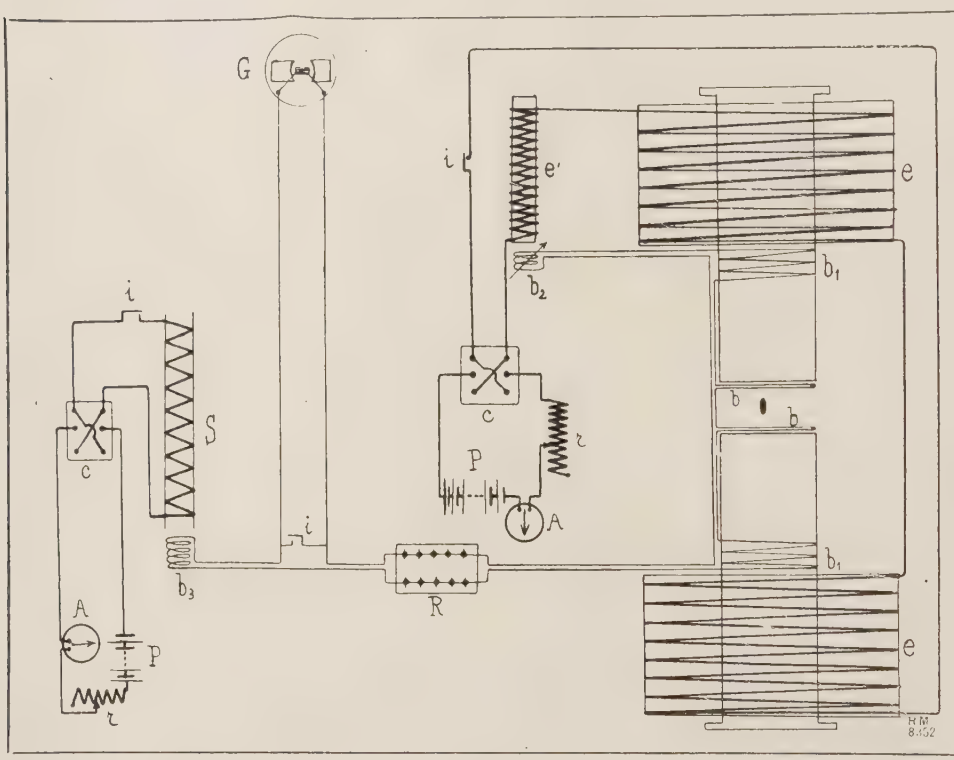


Fig. 5.
Schéma de montage des bobines de compensation.

e e Electro-aimant.
e' El.-aim. auxiliaire.
b b Bobines « de mesure ».
$b_1 b_1$ Bobines de compensation.
b_2 Bobine mobile.
S Solénoïde d'étalonnage
b_3 Bobine d'étalonnage.
R Boîte de résistances.
r r Rhéostats.
i i i Interrupteurs.
c c Commutateurs.
PP Accumulateurs.
AA Ampèremètres.
G Galvanomètre.

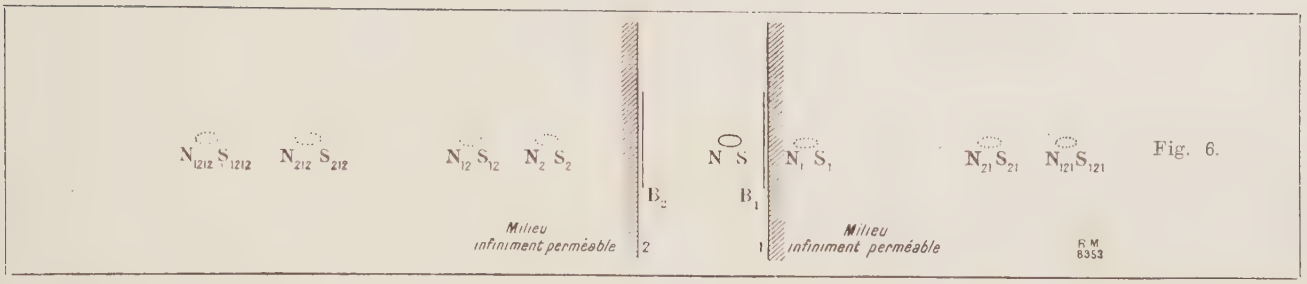


Fig. 6.

excitation de 30 A., elle ne l'est plus pour 40 A. et les mesures précises sont impossibles dans ce dernier champ. C'est que les lignes de force se déforment quand leur nombre varie.

Finalement on a ajouté aux bobines fixes de compensation une petite bobine mobile associée à un petit électro-aimant auxiliaire où passe le courant d'excitation.

Cet électro-aimant est simplement constitué par une tige de fer doux (diamètre : 2 cm. ; longueur 35 cm.) sur laquelle on a enroulé deux couches de fil de cuivre bien isolé. La petite bobine montée sur paraffine peut tourner autour d'un axe fixé à la table d'expériences ; on a repéré la position qui convient pour la compensation des champs couramment employés.

Dans la pratique nous avons obtenu pour toutes nos mesures l'immobilité du spot ; le plus souvent 4 mesures consécutives concordaient à 2/10 mm. près.

La compensation étant réalisée, une variation brusque d'intensité égale à 2 *ampères* produit *deux* déplacements rapides et opposés du spot ; l'élongation de chacun d'eux est d'environ 1 cm. Il était à prévoir, en effet, que les quantités d'électricité induites dans les deux systèmes de bobines, ne seraient pas débitées au même instant.

La fig. (5) représente le schéma du montage.

§ 12. *Les images magnétiques : nécessité d'une nouvelle correction.* — Les lectures corrigées comme il a été dit au § 9 représentent des variations de flux à travers le système des bobines. Les variations de ce flux sont-elles proportionnelles aux moments des ellipsoïdes extraits ? La question ne se poserait pas en l'absence de pièces polaires. Mais les pièces polaires déforment les lignes de force et leur effet est comparable à celui d'un conducteur placé dans un champ électrique. L'identité entre ces phénomènes serait même complète si la perméabilité des pièces polaires était infinie (39).

Supposons qu'un moment magnétique soit placé dans un entrefer limité par des pôles de très grand diamètre et infiniment perméables. Ce moment serait accompagné d' « images magnétiques » disposées comme des images optiques dans les faces terminales des pièces polaires jouant le rôle de miroirs plans. (Fig. 6). De plus, l'image d'un pôle N serait un pôle S et cette inversion des pôles correspond au changement de signe qui accompagne toujours la production des « images électriques ». L'extraction de NS produirait donc sur deux bobines B_1 B_2 (placées *dans* l'entrefer et non sur les pièces polaires) un effet compliqué par l'extraction simultanée du système indéfini d'images.

Si les pièces polaires ne sont ni indéfinies ni infiniment perméables, les images subsistent atténuées dans une mesure difficile à évaluer et variable avec la perméabilité. On voit donc que la variation de flux qui accompagne l'extraction d'un même moment dépend de l'état magnétique des pièces polaires ; en des champs variables le *même moment* ne donne pas au balistique une déviation invariable. D'où la nécessité d'un nouvel étalonnage.

L'expérience vérifie pleinement ces prévisions. Elle montre également que la correction nécessaire est petite dans le domaine des champs que nous avons utilisés.

§ 13. *Etalonnage en moments dans les divers champs.* — L'étalonnage exige évidemment l'emploi d'un moment magnétique absolument indépendant du champ dans lequel il est plongé. On ne peut créer un tel moment que par une bobine. Mais

cette bobine doit, à la fois, être de dimensions comparables à celles de l'ellipsoïde (c'est-à-dire très petites) et posséder un moment du même ordre de grandeur que celui de l'ellipsoïde. Il faut donc faire circuler dans la bobine un courant intense.

Aucun fil ne pouvant supporter l'intensité nécessaire, on s'est procuré un *tube* de cuivre (diamètre extérieur 1 mm. 2 ; diamètre intérieur 0 mm. 7).

Sous la pression (3 atm.) des eaux de la ville, le débit de ce tube est de 7 cm^3 en 10 secondes. On l'a recouvert d'une couche de coton plat verni ensuite à la gomme laque et plongé enfin dans la paraffine fondue. Puis on a fait plusieurs bobines de divers diamètres ; en particulier :

	mm.	mm.
Bobine n° 1 : 1 couche de fil, 7 spires, diam.	5,5,	long. 10
— 2 — — —	7,5 —	10
— 3 — — —	9,5 —	10

Chaque bobine a été montée dans une plaque de chêne percée d'un trou et épaisse de 10 mm. ; on l'a noyée dans la paraffine, afin d'assurer l'isolement. Enfin elles ont été mises en expérience, tour à tour, la plaque étant fixée dans l'entrefer avec des cales en liège.

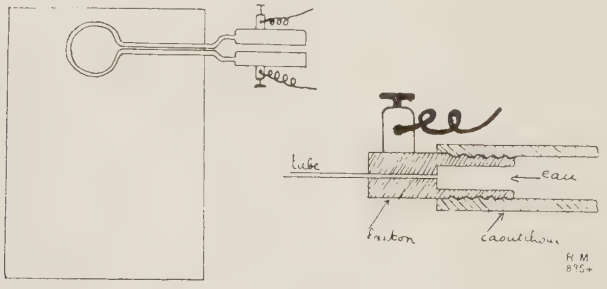


Fig. 7.

Le courant électrique et le courant d'eau sont conduits par deux montures identiques soudées aux deux bouts de la bobine et représentées dans la figure (7).

Les 3 bobines ont donné les mêmes résultats, ce qui autorise à extrapoler jusqu'aux dimensions plus petites des ellipsoïdes mesurés.

Résultats numériques avec la bobine 2. — Un courant de 50 Ampères passe dans la bobine. On commute :

Courant dans l'aimant	Champ dans l'entrefer	Déviation du balistique (moyenne des 8 lectures) $\Delta_h - \Delta_0$ mm.	
0 A.....	très petit.....	161,58.....	0
10 A.....	1920 Gauss....	161,42.....-	0,16
20 A.....	3800	161,56.....—	0,02
30 A.....	5440	161,88.....+	0,30
40 A.....	6530	162,18.....+	0,60

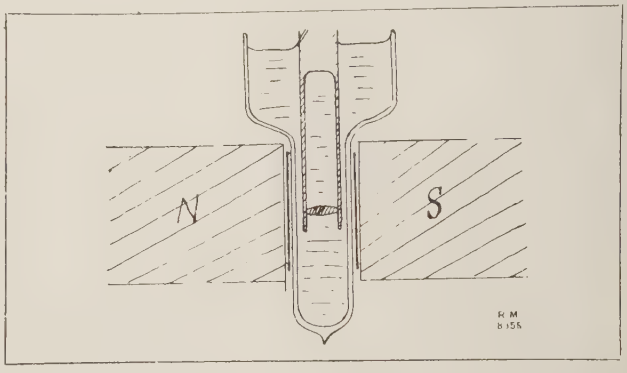


Fig. 8.

La complexité du circuit induit et particulièrement la position des bobines compensatrices (pour lesquelles la notion de l'image magnétique n'est plus acceptable) rend difficile l'interprétation de ces résultats d'expérience. Quoi qu'il en soit, on voit que l'écart $\Delta h - \Delta o$ croît rapidement quand le champ dépasse 6.000 à 7.000 Gauss. D'autres mesures ont été faites avec des courants de 40 A. et de 80 A. dans la bobine ; elles ont montré que l'effet-image est proportionnel au moment.

Une courbe représentative a été tracée et utilisée pour effectuer la correction.

§ 14. *Mesures aux basses températures.* — Un vase Dewar argenté supporté par un bâti en bois est introduit dans l'entrefer. On lui a donné une forme particulière adaptée aux besoins (fig. 8) : la partie supérieure forme réservoir pour le bain réfrigérant. La température — 79° C. est obtenue en remplissant le vase avec un mélange d'éther et de neige carbonique. En augmentant la quantité d'éther on obtient toute température entre + 16° et — 79°, mais l'expérience faite dans ces conditions doit être

brève. Les températures voisines de — 188 ° C. sont obtenues à l'aide de l'air liquide (1). On maintient l'ellipsoïde pendant quelques minutes dans le bain avant de l'extraire; en pratique, 2 minutes suffisent.

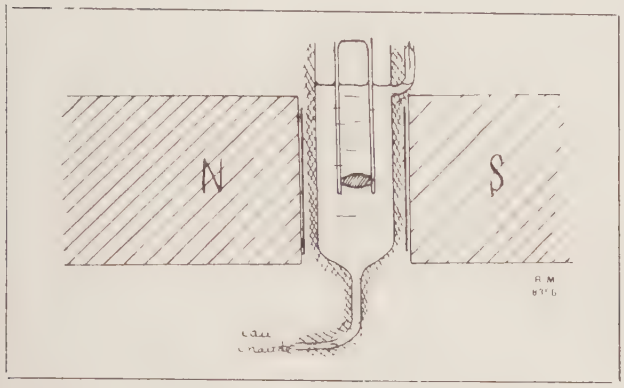


Fig. 9.

§ 15. *Mesures au-dessus de la température ordinaire.* — Quelques mesures ont été faites entre 0° et 100 ° C., pour étudier en fonction de la température le moment ferromagnétique des alliages dits « alliages γ ». On a employé des bains d'eau chaude repérés par un thermomètre étalonné ; on faisait 2 lectures en 1 minute et on prenait la moyenne des températures du bain avant et après ; l'écart de ces températures n'atteignait jamais 2 degrés.

Dans un cas particulier cette précision a été insuffisante car je me proposais de déterminer la loi d'approche d'un de ces alliages (29,7 0/0 Ni.) vers + 90° C., afin de comparer les phénomènes de part et d'autre du point de Curie (qui se trouve à 120°). J'ai employé dans ce cas un tube de laiton épais recouvert d'ouate où circulait un courant d'eau chaude. L'eau était aspirée à la partie supérieure par une trompe (fig. 9).

§ 16. Avec l'appareil ainsi monté et réglé j'ai fait deux séries de mesures. La première, relativement courte, a porté sur les 9 alliages déjà utilisés par Hegg. Les valeurs numériques données par cet auteur ont été confirmées dans l'ensemble ; les écarts qui se sont manifestés ne dépassent pas les erreurs expérimentales inhérentes à la méthode et au dispositif employés en 1910.

Cette série de mesures a eu pour effet principal de montrer que les échantillons étaient en nombre insuffisant pour résoudre les problèmes proposés.

J'ai alors fondu 30 nouveaux ferronickels et j'ai exécuté sur eux la seconde série de mesures, beaucoup plus longue et plus précise que la première ; c'est d'elle qu'il s'agira uniquement dans la suite.

B. — Cycles thermomagnétiques et points remarquables

§ 17. Nous recherchons surtout les températures de disparition et d'apparition du ferromagnétisme, qu'il s'agisse de points de Curie ou de points de transformation allotropique.

La valeur précise de l'aimantation spécifique à

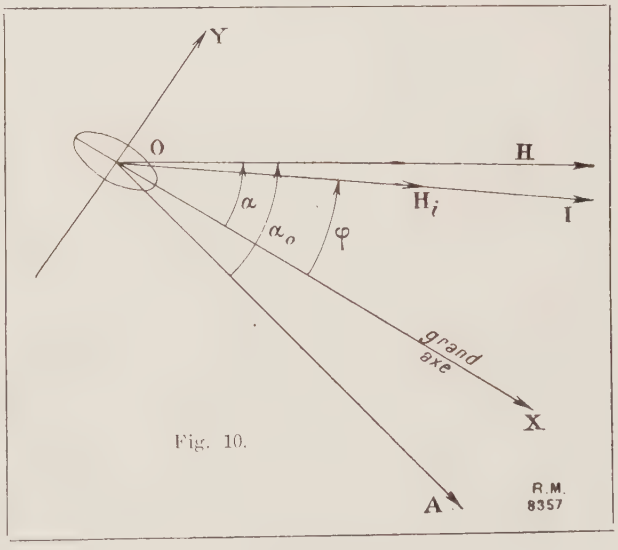


Fig. 10.

chaque température ne nous préoccupe pas, mais nous nous intéressons à l'allure de ses variations de manière à reconnaître les anomalies qu'elle est susceptible de présenter.

J'ai employé un appareil de torsion facile à construire et très sensible. L'échantillon — ellipsoïde

(1) Je remercie très vivement M. Muller, doyen de la Faculté des Sciences, et M. Hackspill, professeur à l'Institut de Chimie, qui ont bien voulu me procurer l'air liquide nécessaire.

— porté à une température connue est plongé dans un champ magnétique, son grand axe faisant avec la direction du champ un angle d'environ 45°.

Un couple magnétique tend à ramener l'axe dans la direction du champ, mais ce couple est opposé au couple de torsion de deux ressorts ; il en résulte une position d'équilibre qui dépend de l'aimantation.

Soient : OH la direction du champ *extérieur uniforme* H ; OI la direction de l'intensité d'aimantation *uniforme* de l'ellipsoïde ; OX la direction du grand axe. Désignons par φ l'angle (OX, OI) et par α l'angle (OX, OH). Le champ intérieur H a même direction que l'intensité d'aimantation puisque le corps est isotrope. Le moment magnétique de l'ellipsoïde est M=VI, V étant son volume. Et le couple exercé par le champ a pour valeur :

$$C = V.I.H.\sin.(\alpha - \varphi) \qquad (1)$$

Désignons par : N_1 le coefficient du champ démagnétisant dans la direction du grand axe ; N_2 le coefficient de ce champ dans la direction du petit axe.

Projetons les champs sur les axes OX et OY.

sur

$$OX : H\cos.\alpha = H_i\cos.\varphi + N_1 I\cos.\varphi \qquad (2)$$

sur

$$OY : H\sin.\alpha = H_i\sin.\varphi + N_2 I\sin.\varphi \qquad (3)$$

Des relations (1), (2), (3), on tire :

$$C = VI^2(N_2 - N_1)\sin.\varphi.\cos\varphi$$

Cette quantité est maxima pour $\varphi = 45°$.

Le couple est proportionnel à I^2.

Mais dans ce calcul, le champ H a été supposé uniforme (41). Dans la pratique il ne l'est pas et un couple parasite se superpose au couple C. Supposons, en effet, que le champ soit de révolution autour d'un axe OX (axe des pièces polaires) et qu'il présente en O (milieu de l'entrefer, par exemple) un minimum le long de OX et un maximum le long d'une direction normale OY située dans un azimut quelconque.

Un élément de volume dv situé en un point (x, y) où le champ est H possède une énergie potentielle $W = -H.I.dv$ si l'on suppose l'intensité d'aimantation parallèle au champ (champ très intense). La rotation de cet élément autour de l'axe OZ normal au plan XOY se fera sous l'action d'un couple

$$dC' = -\frac{\partial W}{\partial \omega} = I\,dv\,\frac{\partial H}{\partial \omega}$$

Pour calculer $\frac{\partial H}{\partial \omega}$ écrivons d'abord les premiers termes du développement de H ; nous pouvons nous limiter à ces termes puisque l'ellipsoïde est très petit :

$$H = H_0 + \frac{x^2}{1.2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_0 + \frac{y^2}{1.2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial y^2}\right)_0$$

Le champ dans l'entrefer satisfait à l'équation de Poisson :

$$\Delta V = 0$$

soit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0$$

puisque le champ est de révolution autour de OX. D'autre part

$$H = -\frac{\partial V}{\partial x} = \varnothing$$

et par suite :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)$$

Enfin,

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} = 0$$

Et le développement s'écrit :

$$H = H_0 + \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_0\left(x^2 - \frac{1}{2}y^2\right)$$

Introduisons l'angle polaire ω compté à partir de OX et le rayon vecteur r compté à partir de O:

$$x = r\cos.\omega \qquad y = r\sin.\omega$$

Il vient

$$H = H_0 + \frac{1}{2}r^2\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_0\left(\cos^2.\omega - \frac{1}{2}\sin^2.\omega\right)$$

Enfin

$$dC' = -\frac{\partial W}{\partial \omega} = \frac{3}{2}I\,r^2\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_0 \sin.\omega\cos.\omega\,dv$$

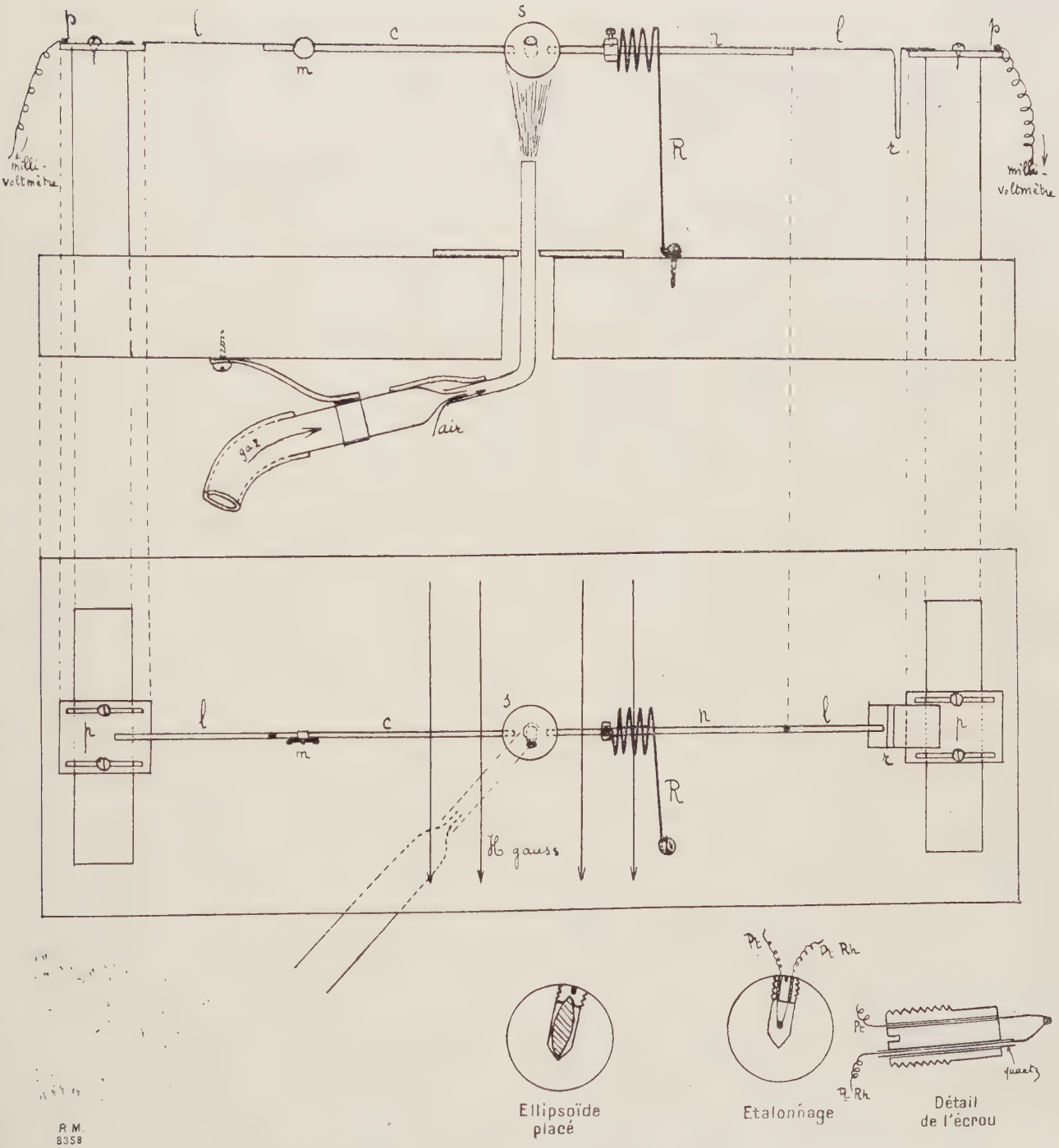


Fig. 11. — Description de l'appareil de torsion.

On voit que le couple dC' varie en fonction de ω comme le couple C en fonction de φ, mais il est proportionnel à I tandis que le couple C est proportionnel à I^2.

Pour l'ellipsoïde entier on peut calculer la valeur maxima du couple parasite C' :

$$C' = \frac{3}{20} I \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_0 v (a^2 + 4 b^2$$

a et *b* sont les deux demi-axes.

La grandeur du couple dépend donc de la non-uniformité du champ. L'effet est généralement petit et jouerait le rôle d'une correction dans une mesure quantitative de I.

§ 18 *a*) Si le champ H est grand (4.000 gauss, par exemple), l'échantillon est pratiquement saturé et l'intensité d'aimantation I est presque parallèle à H. La variation du couple en fonction de la température représenterait celle de I^2 si l'angle φ restait fixe. Cette condition n'est pas remplie dans nos mesures ; l'angle φ varie de quelques degrés et ce sont même ses variations que nous avons étudiées (plus exactement celles de α).

L'équilibre du petit aimant est défini par l'équation :

$$\Gamma (\alpha_0 - \alpha) = V (N_2 - N_1) I^2 \sin.\varphi \cos.\varphi$$

Γ étant le couple de torsion-unité d'angle des ressorts et α définissant l'azimut d'équilibre OA en l'absence du champ magnétique.

Si φ est inférieur à 45° et diminue, le produit sin. φ cos. φ diminue également, mais α_0—α augmente, de sorte que I^2 doit augmenter : les variations de α et celles de I^2 sont de sens contraires.

Et si l'on a choisi φ voisin de 45°, le produit sin. φ cos. φ se trouve au voisinage de sa valeur maxima et varie très peu ; dans ce cas les rotations de l'azimut d'équilibre sont très sensiblement proportionnelles aux variations de I^2.

Cette condition est remplie dans l'appareil et j'ai eu l'occasion de contrôler ce dernier point en comparant pour certains ferronickels (alliages γ) la courbe α (T) à la courbe I^2 (T) construite à partir de mesures à l'appareil d'induction entre 20° C et 100° C.

b) Si le champ H est faible (200 gauss, par exemple), l'ellipsoïde est très loin de la saturation à la température ordinaire.

Il prend une certaine intensité d'aimantation I et il est le siège d'un champ démagnétisant qui réduit à très peu de chose le champ intérieur. Par conséquent, une élévation de la température ne changera ni l'intensité d'aimantation, ni l'angle α. Ce sera seulement pour une température *t* que cette intensité d'aimantation invariable représentera la saturation ; à partir de cette température elle diminuea.

J'ai réalisé cette circonstance pour déterminer les points de Curie.

En revanche, les accidents éventuels de la courbe I^2 (t) restent invisibles, puisque l'intensité d'aimantation reste constante. Leur recherche exige l'emploi de champs intenses.

§ 19. *Description de l'appareil de torsion.* — Un électroaimant de modèle ancien (Rhumkorff) à bobines verticales produit le champ. Les pièces polaires horizontales, de section carrée, peuvent être écartées à volonté.

Sur les faces supérieures des bobines repose le socle en bois de l'appareil représenté figure (11).

L'ellipsoïde est logé dans une sphère de cuivre (diamètre 16 mm.) et immobilisé par un écrou taillé à l'intérieur en cône creux et affleurant extérieurement la surface de la sphère (fig 11).

La conductibilité du cuivre est assez grande pour assurer une température uniforme dans la masse de l'échantillon, qui est d'ailleurs petite.

Une tige de constantan *c* et une tige de nichrome *n* (diamètre 2 mm.; longueur 120 mm.) ont été vissées dans la sphère aux deux extrémités d'un diamètre et ensuite soudées à l'argent. La tige de constantan porte un miroir concave *m*, de rayon 3 mètres. Cet ensemble est tendu sur un bâti de bois rigide par 2 lames minces *ll* en laiton qui jouent le rôle de ressorts de torsion (1).

Chaque lame est soudée d'une part à l'extré-

(1) Un dispositif analogue existe dans l'appareil présenté par M. R. Forrer, à la Société Française de Physique (1922), et décrit en particulier dans les archives des Sc. Phys. et Nat., 5 (1923), 301-302. En cette circonstance comme en d'autres, M. Forrer, chef des travaux, m'a aidé et je le remercie.

mité de la tige correspondante et d'autre part à une plaque *p* que l'on fixe sur le bâti. En outre, un fort ressort *r* a été intercalé à une extrémité ; il compense la dilatation du système sous l'action de la chaleur. Les tiges de constantan et de nichrome forment un couple thermoélectrique et permettent de repérer la température de la sphère.

Enfin, un fort ressort à boudin R (5 spires), fixé d'une part au socle, peut être attaché d'autre part à la tige de nichrome ; il se substitue aux lames de torsion pour équilibrer le couple magnétique quand le champ est intense.

Pour les expériences dans les champs faibles, il est détaché de la tige et ne joue aucun rôle.

La sphère de cuivre est chauffée par un bec Bunsen construit spécialement. Le brûleur est un petit tube (2 mm. de diamètre) passé dans un trou à travers le socle ; il est fixé par une attache en laiton sous le socle. Le réglage du débit se fait par une pince à vis qui serre le tube de caoutchouc amenant le gaz ; cette pince est posée sur la table à côté de l'opérateur.

Le miroir concave forme un spot sur une échelle verticale. Comme pour l'appareil d'induction, ce spot est un fil opaque tendu sur une fenêtre carrée lumineuse ; les pointés sont précis.

§ 20. *Etalonnage.* — La soudure chaude du couple est à la température de la sphère de cuivre ; la soudure froide est à la température ambiante qui varie peu et que, d'ailleurs, on peut lire au thermomètre. Un fil part de chaque plaque *p* et rejoint l'instrument de mesure qui est un millivoltmètre Harmann-Braun. On a gradué cet appareil en degrés par un étalonnage soigné. Chaque division vaut en moyenne 5° et a une longueur de 1 mm. On peut donc lire le degré, ce qui est largement suffisant. D'ailleurs la température de la sphère n'est sans doute pas uniforme à cette précision. Mais l'étalonnage a été fait en prenant la température au centre de la cavité occupée par l'ellipsoïde et en notant l'indication correspondante du millivoltmètre.

Un couple platine-platine rhodié, étalonné par la maison Heraeus, a sa soudure chaude au centre de la sphère et sort de la cavité à travers un écrou de cuivre percé de deux trous dont l'un est garni d'un fin tube de quartz. Les fils rejoignent deux godets à l'huile de paraffine plongés dans la glace fondante et sont raccordés à des conducteurs qui vont au potentiomètre. On chauffe et on maintient la température invariable pendant quelques minutes. A chaque indication du millivoltmètre correspond une lecture au potentiomètre, c'est-à-dire: la température du centre de la sphère. L'appareil étant ensuite utilisé sans aucune modification (sauf le remplacement de l'écrou percé par un écrou plein) on a une mesure convenable de la température.

C. — Mesures paramagnétiques

§ 21. *Force exercée sur un moment magnétique placé dans un champ non uniforme.* — Un petit aimant NS est placé dans un champ non uniforme. La force qui s'exerce sur lui dans la direction X est donnée par la formule classique

$$f = m \frac{\partial H}{\partial x}$$

m, étant le moment magnétique de l'aimant.

Si la substance est paramagnétique et aimantée par le champ H lui-même on a $m = M\chi H$; M est

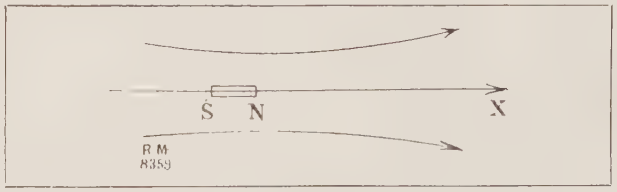


Fig. 12.

la masse de la substance, χ est sa *susceptibilité magnétique* ou *coefficient d'aimantation.*

Il vient donc :

$$f = \frac{1}{2} M \chi \frac{\partial (H^2)}{\partial x}$$

Si l'on compare cette force à la force f_0 qui serait exercée au même point sur une substance-étalon de masse connue M_0 et de susceptibilité χ_0 on déduit :

$$\frac{f}{f_0} = \frac{M}{M_0} \frac{\chi}{\chi_0}$$

d'où

$$\chi = \frac{f}{f_0} \cdot \frac{M_0}{M} \cdot \chi_0$$

De là une méthode permettant de faire des mesures relatives de susceptibilité.

Elle a été employée fréquemment depuis les expériences de Curie. Il va sans dire que la substance étalon et l'échantillon doivent être placés au même point sous peine d'erreurs ; mais on peut s'affranchir de cette difficulté, car le long de OX, la force passe par 2 maxima séparés par un minimum nul.

On choisit la forme des pièces polaires de l'électro-aimant producteur du champ de manière à obtenir pour la force de larges maxima ; un petit déplacement accidentel de la substance ne produit plus d'erreur sensible. La substance étalon est une boule de Pd :

$M = 0{,}9874$ gr $\qquad \chi = 5.29.10^{-6}$ à 17,1 °C

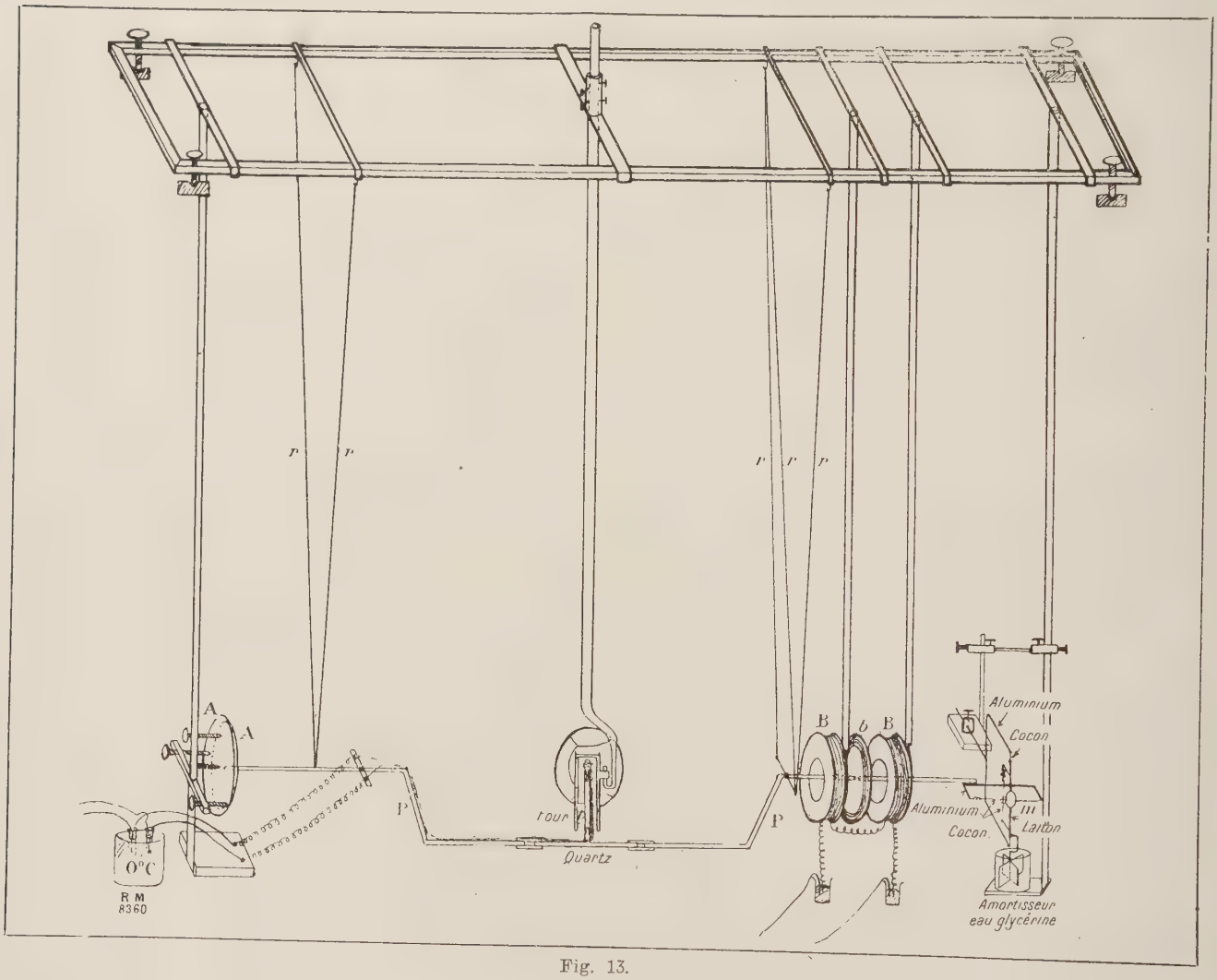


Fig. 13.

§ 22. *Appareil.* — Une étude complète de l'appareil se trouve dans la thèse de W. Kopp (26) et dans la thèse de G. Foëx (10). Je n'y reviendrai pas et me contenterai de donner une description rapide. La substance est portée par un tube

de silice vertical *t* fixée à un pendule de translation qui possède un seul degré de liberté. Ce pendule est constitué simplement par une tige d'aluminium PP (fig. 13) suspendue à une charpente robuste par 5 longs rubans de laiton argenté (*r*) sans raideur. Un amortisseur à lame d'air AA lui est associé. La force magnétique s'exerce dans la direction unique où le pendule peut se mouvoir, et cette force est mesurée par un électro-dynamomètre utilisé comme appareil de zéro. La bobine mobile *b* de l'électro-dynamomètre est solidaire du pendule ; elle est parcourue par un faible courant fixe *i* (de l'ordre de 1/100 d'ampère, mesuré au potentiomètre) et se meut entre deux bobines fixes BB parcourues par un courant variable I pouvant atteindre 4 ampères.

On s'arrange pour ramener toujours le pendule à la même position et pour cela il faut compenser la force magnétique par les forces électro-magnétiques exercées entre les bobines. Or, ces forces sont proportionnelles au produit I*i* ;

$$f' = G I_i$$

Il y a équilibre dans les conditions indiquées si

$$G I i = \frac{M \chi}{2} \frac{d(H^2)}{dx}$$

Et pour la substance étalon :

$$G . I' i = \frac{M_0 \chi_0}{2} \frac{d(H^2)}{dx}$$

D'où par division membre à membre :

$$\frac{I}{I'} = \frac{M \chi}{M_0 \chi_0} \qquad \chi = \frac{M_0}{M} \cdot \frac{I}{I'} \chi_0$$

Le facteur

$$\frac{M_0 \chi_0}{I'} = A$$

est appelé « constante de l'appareil » ;

$$\chi = A . \frac{I}{M}$$

En réalité, on donne à I la valeur moyenne de 4 mesures faites en inversant le courant de l'électro-aimant et en inversant ensuite les courants dans les bobines de l'électrodynamomètre. On élimine de la sorte les actions parasites telles que celle du champ sur la bobine mobile.

La position du pendule est repérée grâce à un dispositif amplificateur (fig. 13) et un miroir concave *m* qui forme un spot sur une échelle graduée.

§ 23. Les mesures ont porté sur les ellipsoïdes de ferronickels déjà étudiés par ailleurs. Afin d'éviter l'oxydation aux températures élevées, j'ai enfermé chacun d'eux sous le vide dans un petit tube de quartz auquel j'ai soudé un tube moins gros destiné à pénétrer dans le support (fig. 13).

Les températures élevées ont été obtenues à l'aide d'un four cylindrique à noyau de nickel et enroulement de platine utilisé déjà par Kopp ; une circulation d'eau maintient froide la paroi extérieure. La température est très sensiblement uniforme dans chaque section droite ; elle présente le long de l'axe un maximum allongé dont le milieu est à 10 mm. environ du fond supérieur. J'ai placé l'échantillon dans cette région.

Il faut un courant de 12 ampères pour atteindre 1.200° C.

Pour les basses températures (au-dessous de 420° C.) j'ai employé un four à noyau d'argent de construction analogue. Les températures sont repérées de la manière habituelle à l'aide d'un couple platine — platine rhodié, étalonné par la Reichsanstalt. La soudure chaude de ce couple est au contact de l'enveloppe de quartz et les fils contournent une fois cette enveloppe avant de descendre le long du support et de se plonger dans l'huile de paraffine à O°C. (fig. 13).

Les forces thermoélectriques sont mesurées au potentiomètre par comparaison avec un élément Weston comparé lui-même à un autre plus sûr.

Sur l'échelle, le galvanomètre associé au potentiomètre donne en moyenne une déviation de 35 mm. par degré centésimal ; on lit sans aucune peine le 1/10 de degré et le plus souvent la température se maintient fixe à 1/10 de degré près pendant 10 minutes.

J'ai fait tous les groupes de 4 mesures en double, la moyenne du second groupe devant coïncider avec celle du premier si l'équilibre de température est réalisé.

CHAPITRE III

Le diagramme des Ferronickels dans le domaine du magnétisme fort

Dans ce chapitre, j'étudie l'aimantation à saturation en fonction de la température.

On sait que cette aimantation à saturation se confond avec l'aimantation spontanée et que l'aimantation spontanée disparaît au point de Curie. Nous recherchons le point de Curie et aussi, éventuellement, toute température où se produit un phénomène magnétique anormal.

I. — Ferronickels reversibles

§ 1. Dans le cas le plus simple, on prévoit une décroissance de l'aimantation régulière et de plus en plus rapide à mesure que la température s'approche du point de Curie. Il en est ainsi pour tous les ferronickels dont la composition est comprise entre 34,4 gr. % de nickel et le nickel pur, soit entre Fe^2Ni et Ni. Ces alliages sont *réversibles*.

Pour rechercher le point de Curie, il conviendrait d'opérer dans un champ magnétique nul, mais on ne peut le faire car il faut orienter l'aimantation dans les domaines élémentaires en surmontant l'effet de l'anisotropie cristalline. On opère alors dans un champ faible (200 gauss, par exemple) : on modifie très peu l'aimantation spontanée. On se sert de l'appareil de torsion décrit au chapitre II.

Le champ démagnétisant de l'ellipsoïde saturé vaut 2.000 gauss environ ; il est beaucoup plus fort que le champ extérieur. L'échantillon est donc loin de la saturation et il reste tel jusque vers le point de Curie. L'aimantation prise par l'ellipsoïde ne varie pratiquement pas : elle conserve la valeur nécessaire pour produire un champ démagnétisant très voisin du champ extérieur de 200 gauss. Le spot reste donc immobile malgré l'échauffement.

Cependant, l'aimantation spontanée diminue à mesure qu'on chauffe ; pour une température t très voisine du point de Curie, il se trouve que le métal est saturé. A partir de cette température, l'appareil montre les variations de l'aimantation qui sont alors très rapides. Le point de Curie est

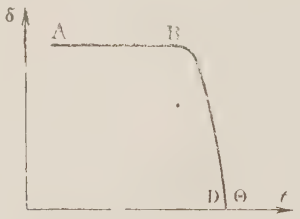


Fig. 14.

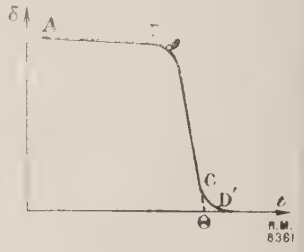


Fig. 15.

marqué avec une très grande netteté car le spot décrit toute l'échelle dans un intervalle de quelques degrés.

La figure 14 traduit le schéma de l'expérience.

La figure 15 montre au contraire ce qu'on observe réellement. Il y a une courbure de la branche descendante BD' de sorte que le point de Curie est fourni par une extrapolation, d'ailleurs très proche et très sûre.

L'arc CD' est un effet du petit champ de 200 gauss qui produit un accroissement de l'aimantation appréciable seulement au point de Curie. Cet arc est plus grand dans un champ plus fort ; il n'existerait pas en l'absence de champ extérieur.

Pour obtenir les points de Curie inscrits dans le

tableau de la page 39, on a toujours fait l'extrapolation.

Si l'alliage se refroidit, les mêmes effets se reproduisent dans l'ordre inverse : la courbe tracée est *réversible*.

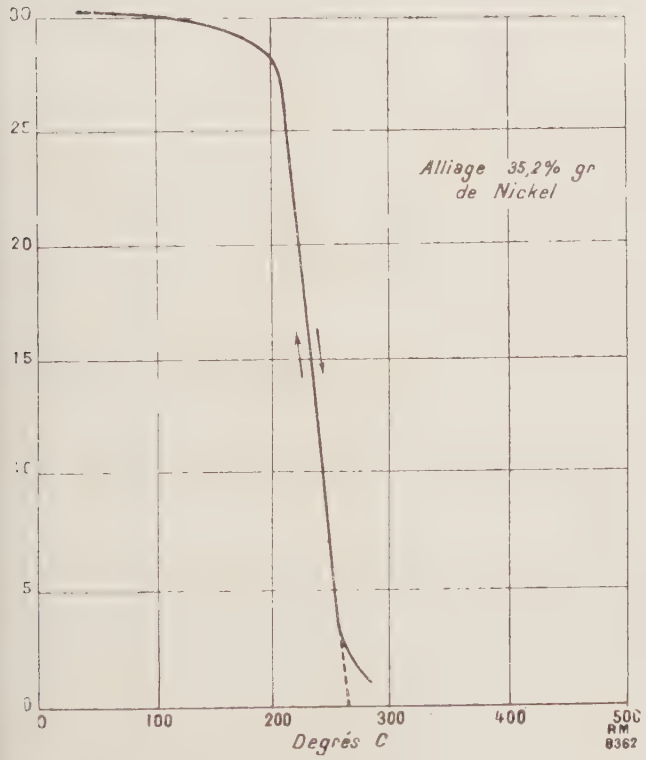


Fig. 16. — Point de Curie. La marche du spot s'étend sur un intervalle de 50°, ce qui est exceptionnel.

Exemple : Figure (16). Graphique de l'alliage Ni=35,2. C'est le premier échantillon des métaux réversibles que j'aie préparé.

II. — Ferronickels irreversibles

§ 2. Les ferronickels riches en fer et, d'une manière plus précise, ceux dont la teneur en nickel est inférieure à 34,4 gr. 0/0 offrent, au contraire, des phénomènes compliqués.

Chacun d'eux possède, au moins, deux états définis ; chaque état est stable dans un domaine de température et se transforme dans l'autre état selon des conditions déterminées.

L'examen de ces alliages à l'appareil de torsion fait reconnaître 4 formes différentes de graphiques et conduit naturellement à distinguer 4 groupes.

Le premier groupe, qui paraît tout d'abord réversible, contient les alliages de très haute teneur en fer ; la masse de nickel est comprise entre 0 et 1,5 0/0. Le second groupe est compris entre 1,5 gr. 0/0 de nickel et 7 0/0 ; le troisième groupe entre 7 0/0 et 28,5 0/0 ; le quatrième entre 28,5 0/0 et 34,4 0/0.

§ 3. Nous étudierons d'abord un alliage du 3e groupe, car il est relativement simple ; Ni=15,9 gr. 0/0.

Grand Cycle. — A la température ordinaire, le métal est très fortement magnétique ; son aimantation spécifique est 98/100 de celle du fer après fusion et seulement 97/100 après un recuit convenable destiné à produire l'équilibre des constituants dans l'alliage.

On le chauffe dans la sphère de cuivre de l'appareil de torsion ; le spot, immobile d'abord, se déplace ensuite rapidement comme on l'a dit et indique une aimantation nulle pour la température T'=665° C.

On refroidit : l'aimantation spontanée *ne réapparaît pas* à 665° C. ; il faut descendre jusqu'à τ=366° C. pour la retrouver. Elle revient alors brusquement et le spot se fixe à nouveau lorsque l'aimantation a repris une valeur suffisante pour que le champ démagnétisant compense le champ extérieur.

Les propriétés magnétiques du métal sont donc *irréversibles* entre certaines limites de température. Nous dirons dès maintenant — et nous justifierons plus tard — que ce phénomène irréversible atteste une *transformation* dans l'alliage.

L'expérience est représentée par un cycle fermé qui peut être décrit seulement dans un sens (fig. 17). En particulier, la branche AB du cycle ne peut être décrite dans le sens BA : on se demande, alors, si le point B où se termine un phénomène irréversible peut être identifié à un point de Curie. On se demande aussi à quel instant du chauffage, ou plutôt pour quelle température T commence l'irré-

versibilité, et pour quelle température τ' elle disparaît pendant le refroidissement.

Ces dernières questions ne peuvent être élucidées en opérant dans un champ faible, car les variations d'aimantation sont masquées pendant la quasi-totalité du chauffage. Mais elles pourront l'être dans un champ intense qui saturera magnétiquement l'ellipsoïde.

§ 4. *Limite* T *où commence le phénomène irréversible (au chauffage).* — On la trouve par des tâtonnements successifs.

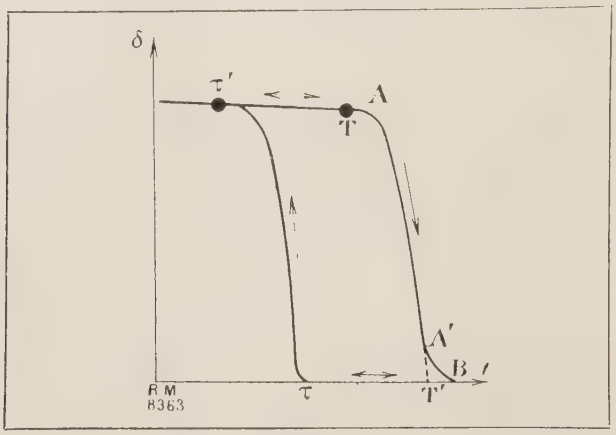


Fig. 17.

On élève la température, d'abord à 100° C. puis, laissant refroidir, on trouve que le spot suit au retour la même courbe qu'à l'aller. On chauffe ensuite à 200° C., à 300° C., etc..., en revenant un peu en arrière après chaque nouvel échauffement afin d'éprouver la réversibilité de la courbe. Quand la limite de réversibilité est franchie, la courbe de retour ne se confond plus avec la courbe d'aller (fig. 18). Elle s'en écarte d'ailleurs d'autant plus que la température a été élevée davantage.

On trouve ainsi que l'alliage Ni = 15,9 est irréversible au-dessus de T = 553° C. (à quelques degrés près). La détermination plus exacte de cette limite est difficile car la courbe de retour s'écarte d'abord très peu de la courbe d'aller. Le procédé graphique suivant a été employé pour améliorer la détermination de T.

On note l'aimantation σ pour une température inférieure à la limite : 500° C. par exemple. Puis, on chauffe à 530° C., on revient à 500 on retrouve σ. On affecte alors la température 530° C de l'ordonnée zéro. Après échauffement à 560° C.

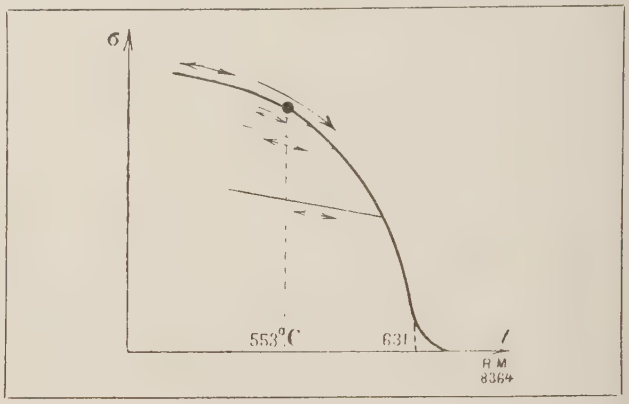


Fig. 18.

on retrouve à 500° C $\sigma' < \sigma$. On affecte la température 560° C de l'ordonnée $\sigma - \sigma'$. On trace ainsi la courbe de la figure (19) qu'on extrapole au mieux jusqu'à l'axe des températures.

Depuis T = 556° C. jusqu'à T' = 665° C. la transformation irréversible se poursuit progressivement, le spot prenant à chaque température une position fixe après quelques minutes d'attente.

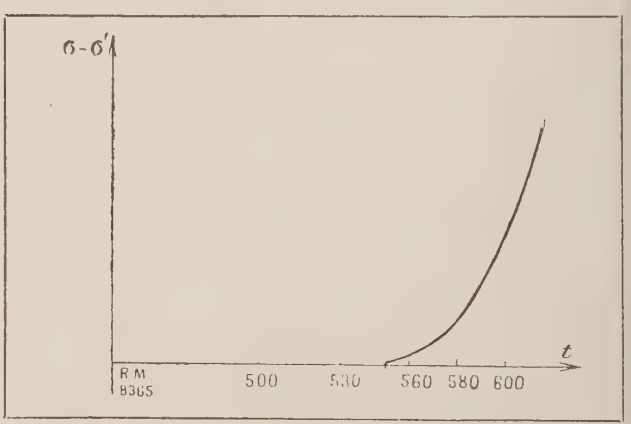


Fig. 19.

Lorsque l'aimantation est entièrement abolie, le point de Curie de l'alliage dans son état initial est-il atteint, ou bien est-ce que la transformation s'est produite intégralement, substituant à la matière

initiale, ferromagnétique, une matière qui ne l'est pas ?

Il semble difficile de le savoir autrement que par une comparaison avec les alliages de titres voisins ; on ne voit pas avec certitude en quoi la courbe qui correspond à la première alternative diffère de celle qui correspond à la seconde. L'alliage incomplètement transformé montrerait-il une aimantation dès le début du refroidissement ? C'est probable, mais non pas certain, car la réaction possible des parties transformées sur les autres nous échappe. En tout cas, cette aimantation serait faible et croîtrait lentement ; elle pourrait passer inaperçue. L'examen des « petits cycles » donnera des renseignements utiles pour répondre à cette question.

§ 5. *Limite τ' où finit le phénomène irréversible (au refroidissement).* — L'aimantation réapparaît à $\tau = 366°$ C, tout d'abord lentement, puis avec rapidité. La courbe montre au départ un arc semblable à l'arc A'B (fig. 17). J'ai pris pour température de réapparition celle où l'arc devient visible (car il ne s'agit pas d'un point de Curie).

Dès son début, la courbe d'aimantation est irréversible ; si on arrête le refroidissement à une température t quelconque, le magnétisme croît encore quelques minutes puis se fixe. En chauffant à nouveau on s'écarte immédiatement de la ligne déjà tracée (fig. 20). La fin de la transformation est acquise lorsque l'aimantation spécifique a repris la valeur qu'elle avait à la même température avant le chauffage. La température correspondante τ' (fig. 17) est très mal définie, plus mal que la limite de réversibilité à l'échauffement car, d'une part, il s'agit de fixer le point de contact de deux courbes tangentes et quasi horizontales ; d'autre

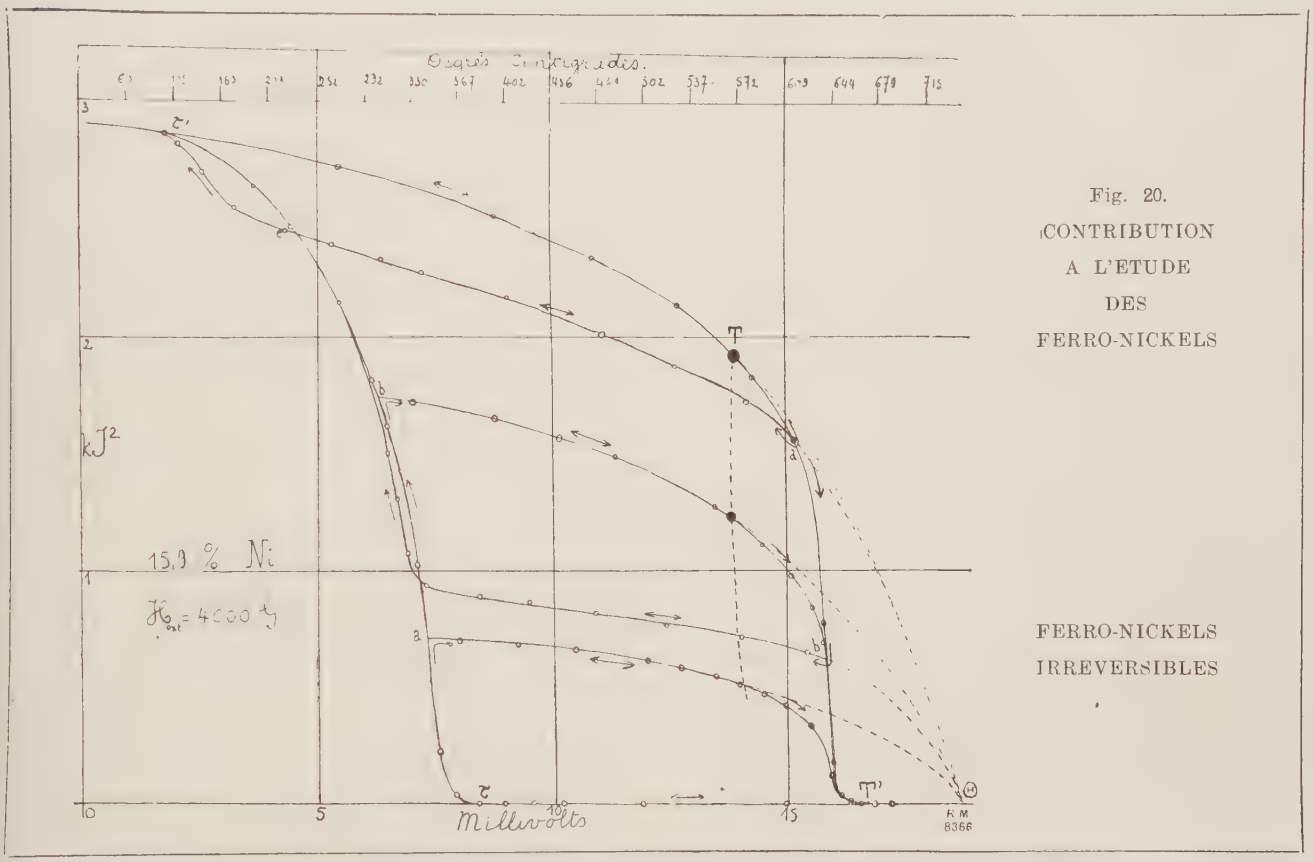


Fig. 20.
CONTRIBUTION
A L'ETUDE
DES
FERRO-NICKELS

FERRO-NICKELS
IRREVERSIBLES

part, la transformation est particulièrement lente lorsqu'elle est près de finir.

Quoi qu'il en soit, la fin de cette transformation marque la limite inférieure du domaine d'irréversibilité ; au-dessous de ce point, et jusqu'aux plus basses températures où l'observation est possible on ne trouve plus rien d'anormal dans l'évolution du ferromagnétisme.

§ 6. *Petits cycles.* — Dans l'expérience précédente, nous avons parcouru le plus grand cycle possible car, partis du domaine réversible nous avons atteint la température d'aimantation nulle et nous sommes revenus au domaine réversible.

On peut décrire des cycles plus petits qui rentrent dans deux types différents :

1er type. — On ne chauffe pas jusqu'à la température d'aimantation nulle T'.

2^{e} type. — Partant de l'aimantation nulle, on ne refroidit pas jusqu'à la température τ' où finit le phénomène irréversible.

Des exemples de ces deux types se trouvent dans la figure (20) où sont représentés des cycles réellement décrits. Quelques points expérimentaux seulement sont reproduits afin de ne pas surcharger le graphique, mais tous se placent également bien sur les courbes. Le champ magnétique employé n'a pas permis de saturer complètement l'ellipsoïde aux températures basses mais l'allure des cycles n'en souffre pas. Les ordonnées restent *approximativement* proportionnelles à I^2.

Soit le cycle du premier type dont la température supérieure est figurée en *a*. La ligne de refroidissement monte lentement et ressemble fort à celle de l'échauffement : même inclinaison, courbure un peu moindre. La transformation est à peine commencée. Cette ligne de refroidissement est *réversible* sur un long parcours et même *au-dessous* de la température où elle traverse la branche montante du grand cycle (1). La transformation inférieure n'est donc pas commencée et, de fait, elle se produit à la température du point c soit 215° C. environ.

(1) Cette température où se coupent les deux courbes est 240° C.

Les températures τ' du grand cycle et du petit cycle semblent confondues.

En *b* se trouve la température supérieure d'un autre cycle du même type. La transformation est déjà avancée ; la ligne de refroidissement, presque droite, monte moins vite que tout à l'heure ; elle est encore réversible au-dessous de la température où elle rencontre la courbe montante du grand cycle. La transformation basse se produit plus vivement que dans le plus petit cycle ; on voit un arc de courbe bien net.

Il n'y a pas, en somme, de différences radicales entre cycles grands et petits, mais on voit bien que la transformation au refroidissement commence plus tard quand il y a moins de matière à transformer. Il apparaît en outre que les parties transformées d'abord à l'échauffement sont également celles qui se transforment les dernières au refroidissement.

Ces observations présentent un certain intérêt pour l'analyse du phénomène.

§ 7. La figure (20) montre aussi des cycles du deuxième type.

L'un d'eux — le plus petit — est limité inférieurement par la température *a'* ; sa courbe de chauffage représente en réduction celle du grand cycle ; elle est notablement plus incurvée que la courbe de refroidissement des cycles du premier type. Elle est réversible jusqu'à une certaine température et irréversible entre cette température et une autre pour laquelle l'aimantation est nulle ; cette dernière semble confondue avec T'.

Les limites où commence l'irréversibilité dans les deux cycles *ne sont pas confondues ;* l'écart est notable : 556 °C. pour le grand cycle, 582° C. pour le petit.

Un autre cycle du même type est décrit à partir de la température *b'* où la transformation au refroidissent est déjà avancée. Les courbes de chauffage de ce cycle et du grand sont pareilles, à l'échelle près ; les limites d'irréversibilité sont très voisines mais non confondues ; elles diffèrent de 5° environ.

La matière produite dans la première moitié de la transformation n'est donc pas identique à la matière intégralement transformée, mais elle en diffère peu.

Au contraire, les parties transformées tout au début sont très nettement différentes du reste.

§ 8. — Tout cela montre le caractère foncièrement irréversible des phénomènes qui se produisent normalement au chauffage ou au refroidissement.

Transformons *par échauffement* x grammes d'alliage sur une masse totale de 100 grammes ; transformons ensuite *par refroidissement* une masse $100 - x$ d'alliage (sur 100 grammes), nous avons deux métaux différents et l'allure de leur magnétisme, lorsqu'ils sont soumis aux variations de température porte la marque de leur histoire.

L'aimantation spécifique à saturation de l'un de ces corps en un point quelconque pris à l'intérieur du domaine d'irréversibilité ne suffit pas pour définir l'état du corps ; il faut encore indiquer le chemin parcouru pour arriver à ce point.

Je ne fais, dans ce chapitre, aucune déduction, aucune hypothèse tendant à rendre compte des faits; je ne recherche pas non plus s'il est possible de modifier leur aspect et, particulièrement, de réduire l'irréversibilité comme on a pu le faire pour l'hystérèse ordinaire. La discussion sera abordée plus loin avec l'appui de documents plus complets.

§ 9. — Les cycles irréversibles peuvent être tracés sans peine avec le seul appareil de torsion autant que les températures qui les limitent sont supérieures à la température ordinaire.

Sont dans ce cas les alliages compris entre Ni = 7 et Ni = 22. Pour les autres jusqu'à Ni = 28,5, le le cycle ne se ferme pas, car la transformation au refroidissement est commencée mais non terminée à la température ordinaire. Et c'est pourquoi l'aimantation à la température ordinaire peut être très faible pour des alliages venant de fusion. Il faut les refroidir — parfois même énergiquement — (1) pour les mettre intégralement dans leur état très magnétique.

Le tracé d'un cycle complet entraîne alors une petite complication expérimentale. Les observations aux températures plus basses que la température ordinaire se font à l'appareil d'induction utilisé pour la mesure des moments et entraînent l'emploi de bains refroidis. Je me suis servi couramment d'éther refroidi par une masse convenable de neige carbonique et contenu dans un vase Dewar argenté. La température, repérée au thermomètre à pentane (contrôlé à —79° C et à 0° C), subit pendant les 3 ou 4 minutes que dure cette observation de petites variations dont l'ordre de grandeur est 2° C. Il ne s'agit pas, dans ces expériences, d'atteindre une grande précision, car les phénomènes eux-mêmes ne s'y prêtent pas. La lenteur des phénomènes et l'allure générale des courbes montante et descendante du cycle montrent que les températures T T' $\tau\,\tau'$ sont loin d'être définies avec rigueur; elles n'ont rien de commun, par exemple, avec un point de fusion.

§ 10. — Nous passons aux alliages du quatrième groupe. Ce sont les irréversibles voisins de Fe^2Ni ; leurs titres en nickel sont compris entre 28,5 gr. % et 34,4 gr. %.

Grand cycle. — Soit, par exemple, l'alliage Ni = 30 (plus exactement Ni = 29,7). Je l'ai d'abord refroidi très énergiquement ; il a été porté dans l'air liquide. Cela suffit pour le mettre entièrement dans l'état très magnétique ; son aimantation spécifique est alors à la température ordinaire 85/100 de celle du fer.

On le chauffe dans la sphère de cuivre de l'appareil de torsion et on retrouve les aspects déjà décrits (fig. 21). Il y a encore une région irréversible qui commence à une température T (300° C) ; la température d'aimantation nulle T', déterminée comme ci-dessus dans un champ faible, est 498° C. L'irréversibilité à l'échauffement s'étend donc sur un intervalle de 200° environ.

En refroidissant, le magnétisme ne réapparaît pas immédiatement ; la température T est franchie sans qu'il s'y produise rien de spécial. On peut même s'attendre à redescendre jusqu'à la température ordinaire sans que l'aimantation revienne : l'étude du précédent groupe a montré, en effet, que la température de réapparition du magnétisme s'abaisse rapidement quand l'alliage s'enrichit en nickel. Pour Ni = 28,3, cette température est + 58° C.

(1) Jusque vers —120° C pour le dernier du groupe (28,5 gr. % Ni).

La prévision ne se réalise pas.

On a la surprise de trouver vers 120° C le commencement d'un ferromagnétisme réversible. On peut décrire dans les deux sens la courbe de la nouvelle aimantation σ et même, la mesure très précise de σ est possible avec l'appareil d'induction, car l'emploi d'un bain d'eau chaude ne présente pas de difficulté.

pour les alliages du précédent groupe. Le point de Curie θ ne se substitue pas à la température τ déjà trouvée ; c'est seulement un accident supplémentaire et d'ailleurs important sur le cycle (1).

Effectivement, à 12 degrés au-dessous de zéro, la transformation irréversible se manifeste (fig. 21). En continuant à refroidir on décrit une courbe nou-

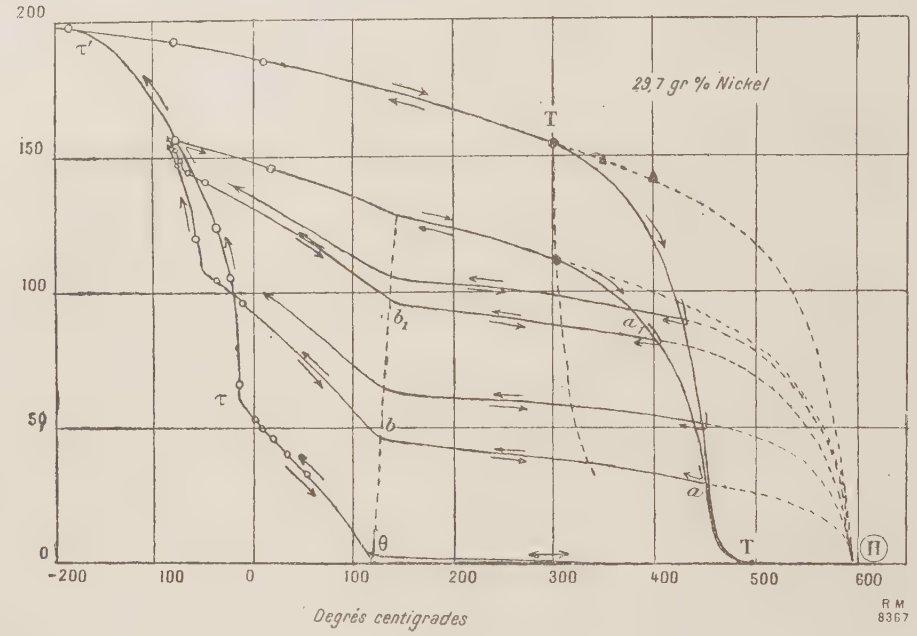


Fig. 21.
Alliage Ni=29,7 %,
En ordonnées,
l'aimantation spécifique
déterminée à l'appareil
des moments.

La température $\theta = 120°$ C, où cette aimantation inattendue apparaît, est un véritable point de Curie, puisque le phénomène est réversible. Nous observons alors le point de Curie de l'alliage dans le nouvel état qu'il prend aux températures moyennes, lorsque la transformation, qui commence à T (300° C) est accomplie entièrement.

Le cycle n'est pas fermé, car l'aimantation à la température ordinaire est seulement 30/100 de ce qu'elle était avant l'échauffement, soit 25/100 de l'aimantation spécifique du fer pur. D'ailleurs, on voit de suite que cette courbe d'aimantation réversible ne monte pas assez vite pour rejoindre la courbe de départ : on est donc amené à prévoir et à rechercher la transformation *irréversible* trouvée

velle qui, elle, rejoint la courbe d'aimantation d'où nous étions partis.

La transformation est effectuée dans la proportion de 70 % environ à la température de sublimation de la neige carbonique ; elle est complète vers —170° C. Le refroidissement dans l'air liquide suffit donc largement.

L'intersection des deux courbes réversible et irréversible à —12° C est très nette ; le graphique fait croire tout d'abord à un point anguleux, mais le passage d'une courbe à l'autre doit être vraisemblablement continu, car l'irréversibilité se manifeste

(1) Cet aspect des phénomènes semble avoir été rencontré mais non identifié par L. Dumas, en 1899. Les expériences de cet auteur étaient d'ailleurs relatives à des aciers au nickel contenant des quantités notables de C, Si, Mn.

d'abord très faiblement. La transformation empêche de suivre la courbe d'aimantation réversible jusqu'au zéro absolu.

La figure (21) représente le cycle fermé ainsi décrit. Les ordonnées sont proportionnelles aux aimantations spécifiques, chaque aimantation ayant été (pour les basses températures) mesurée dans l'appareil d'induction. La courbe supérieure du cycle est approximative ; la région des basses températures, seule, est représentée exactement ; les points T et T', θ et τ sont également corrects ; la température τ' (très basse), où finit la transformation au refroidissement, est moins bien connue.

§ 11. — La question déjà posée et relative à la nature du point T', où disparaît le ferromagnétisme, se présente encore ici. Mais on peut la résoudre par le seul examen de l'alliage et sans faire appel au diagramme d'ensemble.

La température ordinaire se trouve à l'intérieur du domaine d'*irréversibilité* : lorsqu'on refroidit l'alliage depuis une température t comprise entre T et T' (alliage partiellement transformé), aucun changement ne se produit dans son état. Le passage au point de Curie θ ne change en rien la structure ; on sait qu'un point de Curie n'est pas un point de transformation, mais simplement la température où disparaît l'aimantation spontanée. On peut donc observer la marche de la transformation en mesurant *à la température ordinaire* (ou mieux au zéro absolu, si c'était possible) l'aimantation spécifique de l'alliage qui a été chauffé jusqu'à la température t.

On trouve alors que la transformation est terminée en T', c'est-à-dire à la température d'aimantation nulle. Le point T' n'est donc pas un point de Curie : le point de Curie Θ de l'alliage pour l'état stable aux basses températures est plus élevé que T'. Le point θ, au contraire, est le point de Curie de l'alliage dans l'état stable aux températures moyennes.

Le point Θ est donc inobservable ; il n'est, cependant, pas impossible de le trouver graphiquement et d'une manière seulement approximative.

La marche de la transformation étant déterminée en fonction de la température comme on vient de le dire et comme on le verra en détail au chapitre VI, on peut déterminer ce que serait la courbe d'aimantation s'il n'y avait pas transformation. Il suffit, pour cela, de diviser chaque ordonnée par la valeur de la fraction *non transformée* à la température correspondante (voir Ch. VI). On a obtenu ainsi les points marqués Δ (fig. 21). L'opération ne vaut qu'au début de la transformation. Plus loin, les erreurs sont grandes, car le diviseur est de plus en plus petit et assez mal connu ; d'autre part, ce traitement graphique peut cesser d'être légitime si la fraction de matière transformée et non magnétique est un peu grande.

Mais, dans cette recherche, l'étude des petits cycles sera précieuse.

§ 12. *Petits cycles.* — On peut encore décrire de petits cycles appartenant à l'un des deux types déjà distingués :

1° La transformation à l'échauffement est incomplète ;

2° La transformation au refroidissement est incomplète.

Un cycle du deuxième type est représenté dans la figure (21). La plus basse température de ce cycle est celle de la neige carbonique (—79° C). Il reste encore un peu de matière stable à chaud et le point de Curie de cette matière est rencontré à l'échauffement vers 147° C et non pas vers 120° C, comme on pouvait le prévoir ; il se présente comme une concavité dans une courbe convexe ; il n'y a pas d'angle absolument vif, mais une ligne continue. Au delà, aimantation réversible d'abord, puis commencement de transformation pour une température légèrement plus élevée que la température T du grand cycle. Qu'on arrête la transformation à la température a et qu'on refroidisse : un cycle du premier type se greffe sur le cycle du deuxième type. Rien de spécial au début du refroidissement ; l'aimantation croît lentement, suivant une courbe quasi-rectiligne, puis à 125° C (donc entre 120 et 147) apparaît l'aimantation réversible (point b). On traverse vers —15° C la courbe irréversible montante du grand cycle et il ne se produit rien ; il faut descendre encore plus bas, vers — 36° C pour que la

transformation commence. Et si l'on revient à la température de départ, on ne retrouve pas l'aimantation initiale, mais une aimantation inférieure de 2 % en valeur relative. Pour retrouver l'aimantation initiale, il est nécessaire de réaliser à l'échauffement une transformation *complète*.

D'autres cycles se trouvent sur la figure et montrent les variations des températures remarquables.

En somme, les petits cycles ressemblent aux grands, mais leurs températures caractéristiques ne sont pas confondues avec celles des grands.

Si la transformation à l'échauffement n'est pas complète, l'aimantation réversible apparaît *plus tôt* au refroidissement et la transformation (irréversible) *plus tard*.

Si la transformation au refroidissement est incomplète, l'irréversibilité à l'échauffement apparaît *plus tard*.

Il apparaît donc que la matière transformée est différente selon que la transformation est complète ou non ; on doit penser que l'alliage est lui-même faiblement hétérogène, qu'il présente de petites variations de composition d'un point à l'autre. Les éléments plus riches en nickel se transforment les premiers à l'échauffement et il reste un métal de composition moyenne un peu plus riche en fer. Mais ces écarts sont certainement faibles : la plus grande partie de l'alliage est au titre indiqué par l'analyse ; cette partie se transforme le long de la région très inclinée de la courbe.

Les variations du titre ne dépassent guère 1 %, ainsi qu'on peut le voir en recherchant sur le diagramme magnétique quelle variation de composition correspond à une variation de 50° pour le point θ ; on trouve 1,3 %.

Dans ces conditions, les courbes de refroidissement des cycles du premier type sont relatives à un alliage pratiquement invariable ; elles peuvent servir à la détermination du point de Curie moyen des éléments non encore transformés. Il suffit de prolonger ces courbes en s'inspirant de la forme qui leur est habituelle. Sans doute, le résultat ne saurait être que grossièrement approché, mais actuellement il est tout à fait inconnu. A cause de cette imprécision, d'ailleurs, on a dessiné toutes les courbes avec un même point de Curie, connu peut-être à 50° près.

Une remarque doit être faite. Il n'était pas sûr que de pareilles extrapolations seraient possibles sans incohérence ; la courbure ou l'inclinaison des diverses courbes pouvait conduire à des points de Curie discordants. Ce n'est pas le cas, et même l'examen de ces parties des petits cycles confirme en quelque sorte la construction faite pour le grand cycle, car nous observons ces parties dans un intervalle de température où aucune transformation ne se

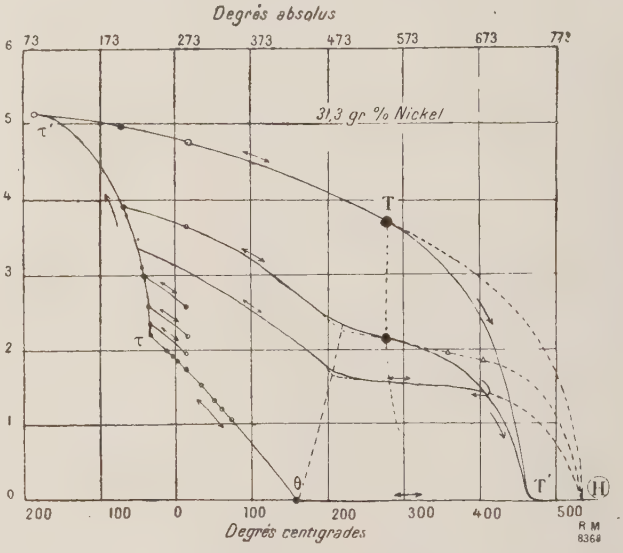


Fig. 22. — Alliage Ni=31,3. Ordonnées proportionnelles à l'aimantation spécifique.

produit pour elles et nous les y trouvons analogues à la courbe de chauffage du grand cycle prolongée selon les points Δ.

§ 13. — Les autres alliages du même groupe pourraient être l'objet de la même description. J'ai représenté dans les figures (22) et (23) les alliages de compositions respectives : Ni=31,3, Ni=33,3, Ni=33,9, afin de montrer comment se fait la réduction de l'irréversibilité dans le voisinage de Fe^2Ni. Les alliages à 33,3 % et à 33,9 % n'ont pas été complètement transformés, bien qu'ils aient été refroidis dans H liquide pendant 14 heures.

Les deux températures T' et θ se rapprochent très vite par un faible accroissement de la teneur en nickel. La largeur du cycle diminue par conséquent ;

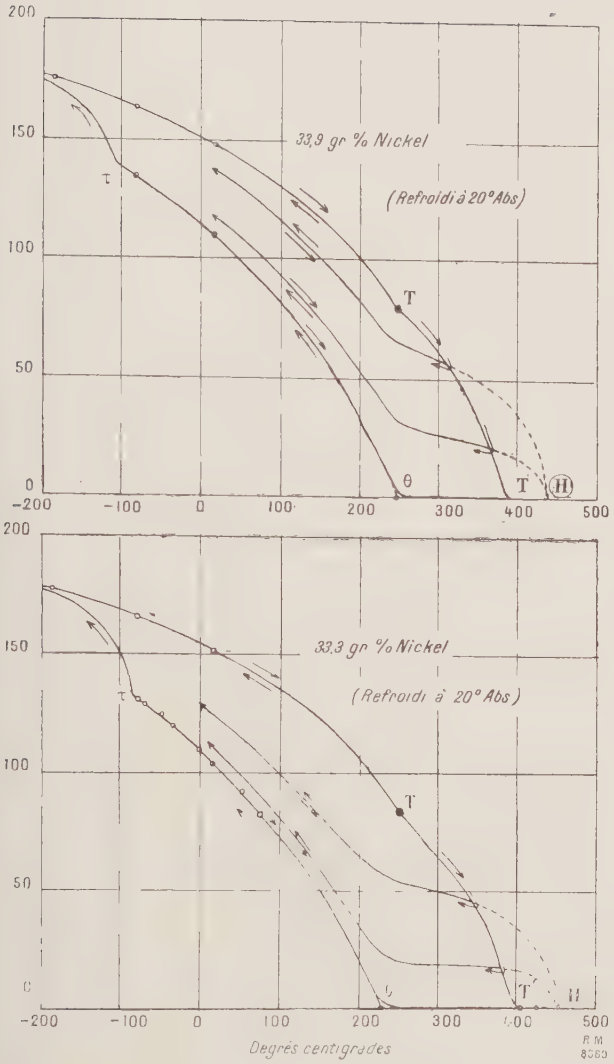


Fig. 23. — En haut : alliage Ni=33,3. En bas : alliage Ni=33,9. — On observe sur ces cycles un coude au voisinage du point T. C'est qu'il reste encore un peu de matière stable à chaud et que le point de Curie de cette matière est voisin de T. On a ici un contrôle de la transformation effectuée au refroidissement. Il est clair que, pour ces alliages, un refroidissement à 20° absolus pendant 14 heures ne suffit pas.

elle devient nulle pour la combinaison Fe^2Ni qui est réversible (1). En même temps, la portion de courbe irréversible à l'échauffement se raccourcit parce que la température T où elle commence s'abaisse moins vite que la température T' où elle finit. La transformation au refroidissement est de plus en plus difficile à atteindre ; il s'ensuit une augmentation de longueur de l'arc réversible qui commence au point θ. Ce n'est pas tout ; la transformation provoque, en outre, des variations de plus en plus faibles dans l'aimantation, comme si elle

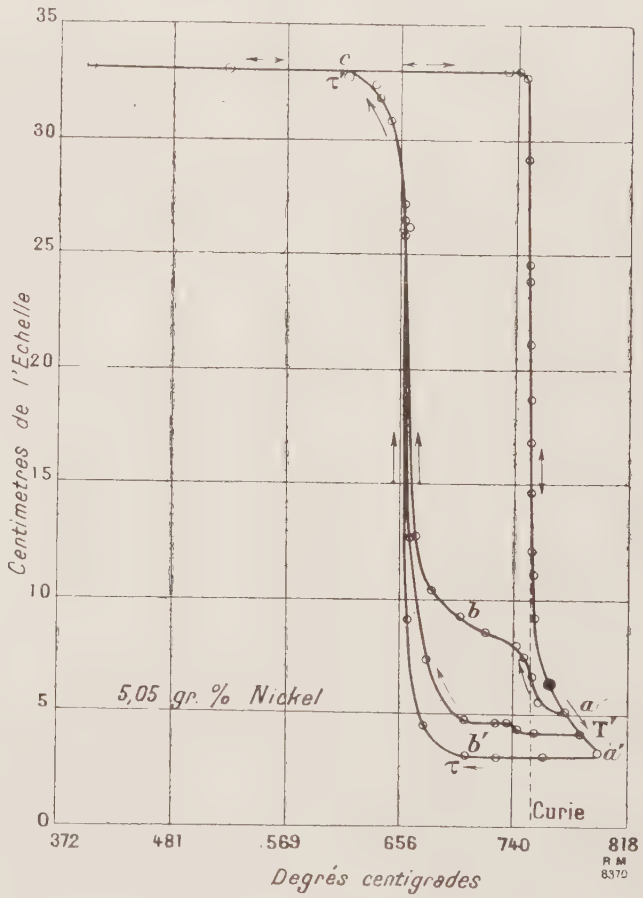


Fig. 24. — Cycle tracé dans un champ faible.

traduisait des changements de moins en moins grands quand on s'approche de la composition Fe^2Ni. Ainsi se trouve élucidé un point obscur. En même temps se trouve fixée la composition au delà de laquelle le ferromagnétisme reste complètement réversible. Tous les anciens graphiques montrent à partir du fer un accroissement rapide de la largeur des cycles sans que l'on puisse voir ni pour quel titre ni comment s'effectue le passage aux alliages réversibles.

(1) Au delà de Fe^2Ni, pas de transformation ferro magnétique même en refroidissant dans H^2 liquide, ainsi que je l'ai fait pour les alliages Ni=35,2, Ni=37,0, Ni=39,2.

§ 14. — Il reste à décrire maintenant les alliages très riches en fer (compris entre Ni=0 et Ni=7). Comme on le verra, il est légitime de distinguer parmi eux deux groupes, car ils ne se prêtent pas tous aux mêmes expériences, mais on ne peut cependant établir entre eux des différences radicales.

Etudions le métal à 5 % de nickel.

Il présente, au premier abord, tous les caractères magnétiques du fer pur ; son aimantation à la température ordinaire est aussi grande que celle du fer ; elle la dépasse même de 0,5 %.

Si on le chauffe, on ne trouve pas de température T : il est réversible ; son point de Curie est d'une très grande netteté ; les phénomènes y sont réversibles (fig. 24). Il se trouve à 752° C, soit 19° au-dessous de celui du fer.

Mais, qu'on dépasse le point de Curie, qu'on atteigne, par exemple, 775° C et qu'on laisse refroidir : l'alliage est devenu *complètement irréversible*. La largeur du cycle, comptée sur l'axe des températures, atteint 100° C.

En somme, il y a encore une transformation, mais elle commence à une température T supérieure au point de Curie Θ. Elle commence à 768° C ; elle finit à 798° C. Lorsqu'elle est incomplètement effectuée, la partie non transformée reprend son aimantation en passant au point de Curie (en réalité avec un petit retard dont la cause échappe), tandis que la partie transformée s'aimante seulement à la température τ. Le graphique ne montre pas de différence sensible entre les températures τ qui correspondent aux divers cycles. La transformation est terminée aux environs de 500° C.

§ 15. L'alliage Ni=5 est donc purement réversible dans le domaine du ferromagnétisme spontané. Il faut sortir de ce domaine pour trouver des complications.

Mais il eût pu se faire que la température τ', où finit la transformation inférieure et *a fortiori* celle où elle commence, fussent plus élevées que le point de Curie. Tout se passerait alors au-dessus du domaine ferromagnétique et l'alliage paraîtrait réversible dans ce domaine. Le cas existe : l'alliage à 1,4 % Ni est pleinement réversible. Ses deux transformations se trouvent au-dessus du point de Curie ; elles sont voisines l'une de l'autre ; chacune d'elles est d'ailleurs peu étendue dans l'échelle des températures. A mesure que l'on s'approche du fer, les transformations continuent donc à exister, mais elles tendent à devenir réversibles comme si elles devaient se relier à une transformation réversible du fer au-dessus de son point de Curie.

Mais nous connaissons déjà une telle transformation : c'est le passage de l'état β à l'état γ.

III. — Diagramme magnétique.

Nous sommes en mesure, désormais, de tracer le diagramme.

En abscisses, nous portons les titres % des alliages, en ordonnées les températures (fig. 24).

§ 16. — Les températures où disparaît complètement l'aimantation ferromagnétique se rangent sur une courbe qui part du fer α, dont le point de Curie est $\Theta = 771°$ C, et qui aboutit au nickel pur, dont le point de Curie est $\Theta = 360°$ C, en passant par les points anguleux *b e f* et la discontinuité *c* D. Le segment *a b* représente des points de Curie : alliages des premier et deuxième groupes.

Les segments D*e*, *ef*, *fg*, situés dans la partie réversible portent également des points de Curie, Dans les travaux antérieurs publiés sur le magnétisme des ferronickels (1), on trouve une ligne *continue* D*g* qui ressemble à celle-ci, mais le point *e* manque et le point *f* est simplement un maximum de la courbe.

Or, l'étude de la région voisine de Fe^2Ni faite aussi soigneusement que possible en prenant six échantillons entre 34,4 gr. % et 43 gr. % a conduit à reconnaître un coude brusque en *e* pour la composition 41 gr. % de nickel environ, qui représente la combinaison Fe^3Ni^2. D'ailleurs, cette combinaison se retrouvera plus loin dans la courbe des saturations atomiques et dans les phénomènes du paramagnétisme.

D'autre part, la courbe des saturations atomiques conduit à admettre l'existence de la combinaison $FeNi^2$ déjà soupçonnée par Osmond et annoncée

(1) Hegg, loc. cit.; Weiss et Foëx, loc. cit.

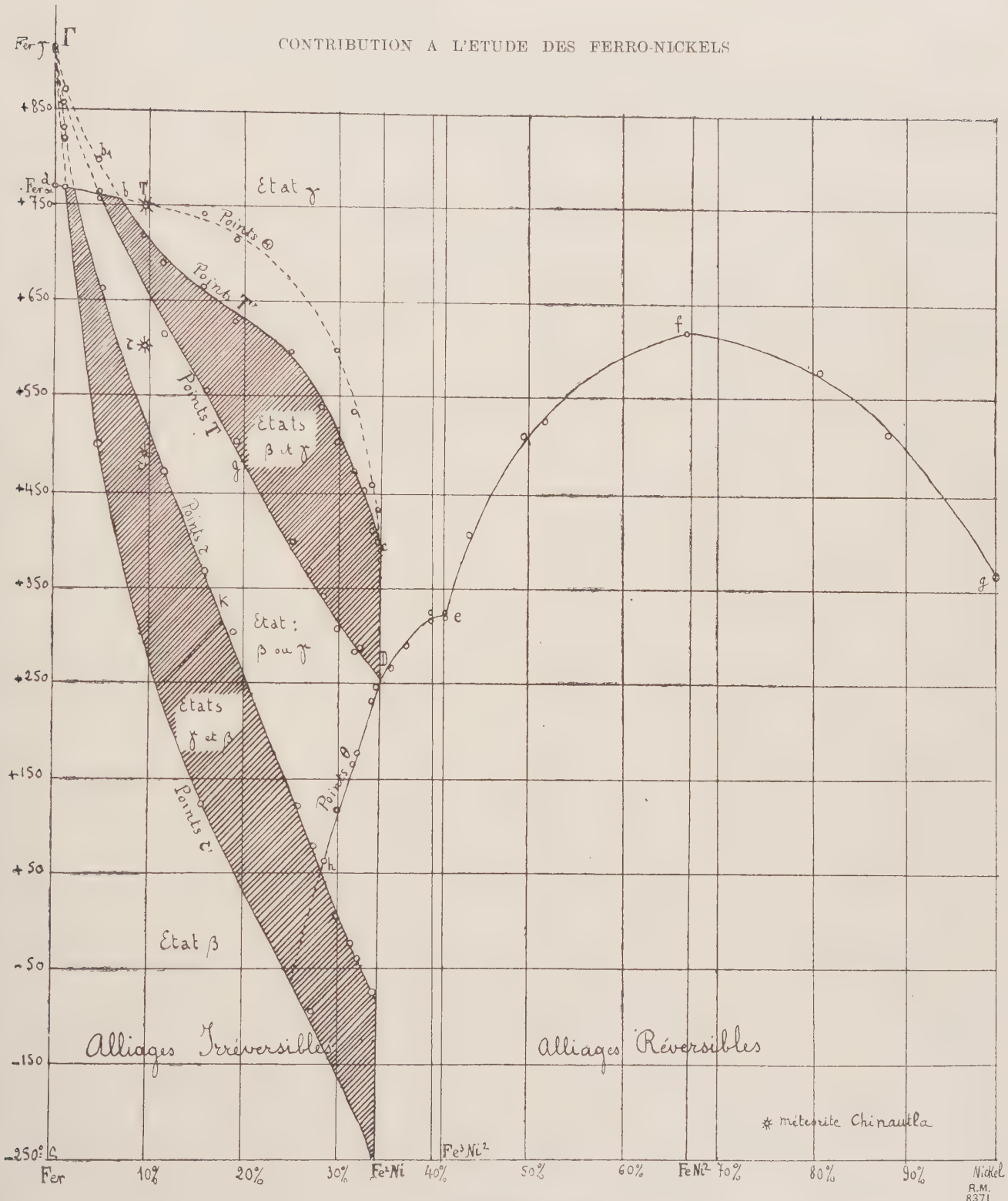


Fig. 25. — Diagramme magnétique.

(sans raison vraiment acceptable) par Guertler et Tammann en 1905. C'est pourquoi j'ai remplacé le maximum habituel en f par un point anguleux. Puisque, de part et d'autre de ce point, la structure des métaux diffère, il n'y a pas de raison (*a priori*) pour que les courbes des points de Curie se raccordent avec tangente commune.

Il n'y a pas contradiction entre les expériences anciennes et les miennes ; la multiplication des échantillons a seulement permis de reconnaître des accidents de la courbe relativement petits. Entre les points expérimentaux de Weiss et Foëx et les miens règne un décalage systématique dont la valeur moyenne est de 10° C et qui atteint 25° pour la composition 70 %. On l'explique sans peine : il tient aux méthodes. Weiss et Foëx ont obtenu leurs points de Curie par extrapolation des droites du paramagnétisme satisfaisant à la loi de Weiss : $\chi(T-\Theta)=C$. Mes propres mesures paramagnétiques présentent le même décalage. Les écarts avec les points de Hegg sont moins réguliers et moins faciles à comprendre ; mais eux aussi restent petits.

Que dire à présent du segment bc (trait plein) ?

Les points de l'arc bc voisins de c sont — on l'a vu — les points T' où finit la transformation par échauffement. D'autre part, le point b_1 (5 %) est également un point de fin de transformation. Il y a évidemment continuité entre le point b_1 et les points de l'arc bc voisins de c et cela justifie le tracé de l'arc bc.

Il est clair que cet arc fait partie d'une courbe se dirigeant vers le point de transformation du fer β en fer γ. Les transformations qui ont fait l'objet des observations précédentes se relient donc à la transformation β-γ du fer. Le fait était soupçonné depuis Osmond mais non parfaitement établi pour les transformations magnétiques. Nous disons, dès maintenant que ce sont des transformations β-γ à l'échauffement et γ-β au refroidissement. Et pour simplifier le langage, dans l'état très magnétique nous aurons les alliages β ; dans l'état peu magnétique, les alliages γ.

Les points de Curie appelés Θ sont ceux des alliages β. Nous savons qu'ils sont mal définis ; la courbe approximative sur laquelle ils se rangent est représentée en pointillé ; elle prolonge d'abord l'arc ab puis descend de plus en plus rapidement. Il est probable qu'elle passe en D mais ce n'est pas prouvé. On a toutefois le droit de penser que l'addition à Fe^2Ni d'une quantité de fer très petite ne doit pas changer notablement le point de Curie.

§ 17. *Courbe des points T.* — Ce sont les températures où commence la transformation β-γ. Elles se rangent sur une ligne qui part (à peu près) du point D, point de Curie de la combinaison Fe^2Ni. D'abord à peu près rectiligne, cette courbe monte de plus en plus vite et se dirige elle aussi vers le point Γ de transformation du fer pur. Et cela confirme notre interprétation. La transformation β-γ est comprise entre les courbes ΓgD et Γbc, elle s'étale comme on le voit à mesure que la teneur en nickel augmente.

Entre les mêmes courbes coexistent les deux états β et γ, la proportion de chacun d'eux étant définie par la température ainsi qu'on l'établira ci-dessous.

§ 18. *Courbes des points τ et τ'.* — Enfin partent du même point Γ les courbes-lieux respectifs des points où commence et où finit la transformation γ-β. Entre ces deux courbes coexistent encore les deux états et la proportion de chacun d'eux est définie par la température. La première est presque rectiligne sur un long parcours comme la courbe ΓgD qui lui correspond à l'échauffement ; la seconde est moins bien connue ; elle semble toutefois plus incurvée.

Au-dessous de cette dernière existe seul l'état β.

Les domaines de transformation ont été ombrés.

§ 19. *Courbe des points θ.* — Elle représente les températures où apparaît l'aimantation faible et réversible des alliages du quatrième groupe. C'est donc la courbe des points de Curie des alliages γ. Partant du point D elle descend très rapidement vers le zéro absolu et pourrait être prolongée jusqu'au zéro absolu si elle ne rencontrait pas le domaine de transformation γ-β.

J'ai identifié le fragment observable de cette courbe (Dh) en remarquant que l'alliage est encore dans l'état qu'il prend aux températures moyennes,

c'est-à-dire, dans l'état γ. On trouvera au chapitre V (Paramagnétisme) des précisions sur la véritable nature des points θ. P. Weiss et G. Foëx d'une part, Renker de l'autre ont publié une courbe des points de Curie obtenue par extrapolation des droites $\frac{1}{\chi}$ (t). Cette courbe coïncide avec celle que j'ai trouvée moi-même (Ch. V) ; elle est parallèle à D*h* mais elle représente autre chose que D*h*. Entre les températures où le coefficient d'aimantation suit la loi de Weiss et les températures appelées θ l'alliage est le siège d'une importante anomalie irréversible qui modifie certainement, quoique d'une manière inconnue, sa constitution.

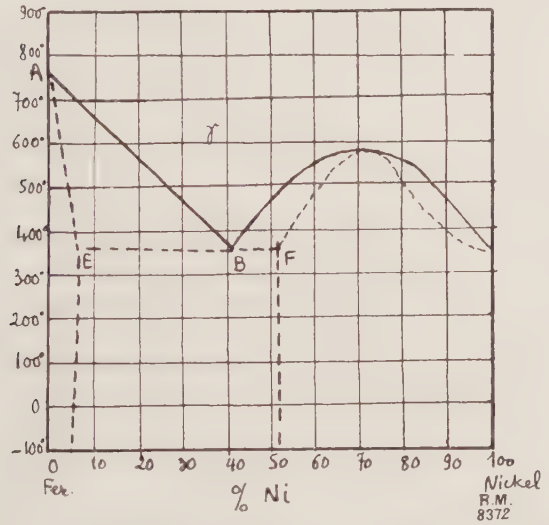


Fig. 26. — Diagramme d'Osmond. En pointillé : courbes hypothétiques.

Les observations paramagnétiques s'étendent jusqu'au fer pur tandis que les présentes sont limitées à l'alliage Ni = 28,5. Pour ce titre, la courbe D*h* rencontre la courbe des points τ où commence la transformation γ-β ; pour les métaux plus riches en fer cette transformation est rencontrée au refroidissement avant le point de Curie θ. Ce point est donc difficile à voir. Mais il existe encore pour quelques alliages : en effet, la courbe des points τ' coupe celle des points θ à l'abscisse Ni = 25. Entre 25 % et 28,5 % Ni il y a un point de Curie θ ; il affecte, à vrai dire, une quantité de matière de plus en plus faible : il existe cependant.

Tableau I.

Composition gr. Ni %	Point de Curie (β)	Point de Curie (γ)	Transformation β—γ		Transformation γ—β	
			T	T'	τ	τ'
Fer pur (0 %)	771°C.		920° C.	920° C.	920° C.	920° C.
1,4	766					
3,5	758		780	810	710	565
5,05	752		768	798	663	500
6,9	748		710	758	625	
11,3			612	686	473	
15,9	740		556	665	366	
19,0	715		505	627	304	70
25,2			396	598	120	
27,2			370	540	82	— 90
28,3		58° C.	340	515	58	
29,7	597	120	300	498	— 12	
31,3	535	160	277	480	— 30	
31,8		174	290	452	— 42	— 190
33,3	460	228		405	— 80	
33,8	435	245		397	entre-80 et—188	infér. à—252
35,3		261				
37,0		285				
39,0		317				
40,8		321				
42,0		346				
43,5		403				
49,3		506				
51,0		522				
57,7		590				
67,0		612				
80,2		576				
87,7		511				
Nickel pur (100 %)		360				

Entre 25 % Ni et le fer pur, il n'est plus *réalisable*.

De cette étude du diagramme se dégagent principalement des interprétations nouvelles et une vue d'ensemble plus complète grâce à des données expérimentales nouvelles. Mais il est bon de remarquer que les points expérimentaux des auteurs qui ont étudié ces questions à divers titres se placent dans les domaines limités par les courbes que nous venons de tracer.

IV. — Micrographie.

§ 20. — En présence des résultats du tableau I et aussi de ceux qui viendront au chapitre suivant,

il m'a paru nécessaire de faire l'examen micrographique de mes alliages.

D'ailleurs, la lumière n'est pas faite sur les conditions du véritable équilibre structural des ferronickels et il paraît nécessaire de multiplier les essais micrographiques afin de voir si la structure des météorites se trouvera un jour reproduite.

On sait que des essais de reproduction de cette structure « naturelle » ont effectivement abouti à une ségrégation en deux phases (C. Benedicks) mais il faut employer de forts grossissements pour apercevoir ces phases tandis que dans les météorites, elles sont visibles à l'œil nu. D'autre part, les conditions de la préparation dans les expériences de C. Benedicks font craindre que l'aluminium n'ait joué un rôle important. En somme, malgré le grand intérêt de ces essais, il ne semble pas prouvé que les circonstances qui se trouvent réunies dans les météorites aient été réalisées au laboratoire.

Les raisonnements qui ont conduit C. Benedicks

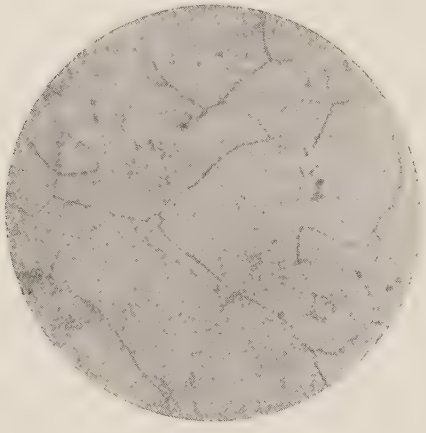


Fig. 27. — Alliage à 29,7 % Ni venant de fusion (état γ). Attaque au picrate de sodium. G = 170.

dans ses recherches reposent sur le diagramme d'Osmond (1904). Sans insister sur l'erreur certaine qui affecte les abscisses des points B et F du diagramme (fig. 26), il y a quelque difficulté à admettre ce diagramme. La ligne AB servant de base au raisonnement a été « trouvée par des essais magnétiques à températures ascendantes ». Mais l'expérience de synthèse de C. Benedicks a été faite à températures descendantes et d'autre part, l'irréversibilité des transformations est bien établie.

Si l'on admet avec la plupart des auteurs que la transformation magnétique traduit la transformation réelle du fer β en fer γ et que la ségrégation résulte de cette transformation allotropique il est nécessaire

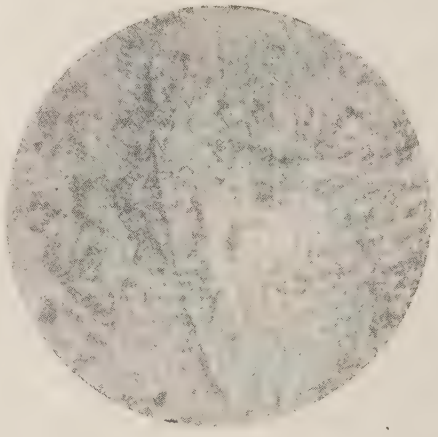


Fig. 27 bis. — Alliage à 11,2 % Ni venant de fusion. Attaque NO^3H (5 %) en solution alcoolique. G = 400.

d'utiliser une ligne telle que Γkh et non pas Γbc (fig. 25). Au refroidissement, rien de particulier ne ne passe quand on traverse Γbc : pourquoi faire état de cette ligne ?

Mais si l'on tient compte uniquement de Γkh on voit que l'ordonnée des points B et F du diagramme d'Osmond est en réalité, très basse et la segrégation devient difficile, d'autant plus difficile que de multiples expériences s'accordent à montrer dans ces alliages une exceptionnelle faiblesse de la diffusion (même à 1.100° C ou 1.200° C).

Bref, les conditions de la segrégation restent inconnues.

§ 21. — J'ai étudié les échantillons selon la méthode ordinaire ; le polissage était fait sur un disque de drap monté sur bois et tournant à 1.500 tours par minute environ. L'abrasif était l'alumine en suspension dans l'eau préparée selon la méthode de M. le Chatelier.

Divers réactifs furent essayés : les acides chlorhydrique, sulfurique, picrique ; l'ammoniaque, le picrate de soude et finalement j'ai conservé tantôt

l'acide azotique en solution alcoolique à 5 % tantôt le picrate de soude.

J'ai examiné successivement :

1° les alliages venant de fusion ;

2° les alliages recuits dans l'état β ;

3° les alliages recuits dans l'état γ vers 700° C et trempés ;

4° les alliages recuits vers 1.000° C et trempés.

Alliages venant de fusion. — Les réversibles sont homogènes : ce sont des solutions solides dont le diagramme nous indique les constituants. On trouve suivant les cas : Fe^2Ni et Fe^3Ni^2 ; Fe^3Ni^2 et $FeNi^2$; $FeNi^2$ et Ni.

Les irréversibles montrent tous des dendrites remarquablement développées. La structure est en gros polyèdres pour les alliages voisins de Fe^2Ni où le fer se trouve à l'état γ : c'est la classique structure austénitique bien qu'il y ait pas de carbone (fig. 27).

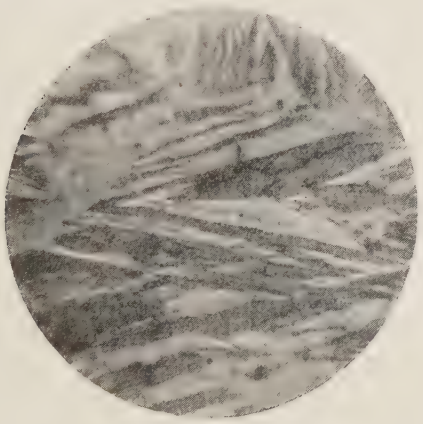


Fig. 28. — Alliage à 31,9 % Ni plongé dans l'air liquide (état β). G = 240.

Les alliages très riches en fer (5 % de nickel) sont en très petits cristaux assez réguliers et tout à fait semblables à ceux du fer pur.

On ne voit partout qu'une seule phase sauf dans l'alliage à 11 % de nickel où la segrégation est commencée. Cet alliage a été traité comme les autres et il est seul à présenter cet aspect de petites aiguilles orientées par groupes (fig. 27 bis). On n'aperçoit pas de différence essentielle entre cette photographie et celles de C. Benedicks ou de MM. Hanson et Hanson. Mais à la suite d'un refroidissement qui a duré 21 jours (de 900° C à 50° C) (1) une segrégation analogue à celle que l'on voit (fig. 27 bis) est apparue faiblement dans l'alliage Ni = 15,9 et plus faiblement encore, bien que nette, dans l'alliage Ni = 19.

§ 22. *Alliages recuits dans l'état β.* — Les métaux ont été longuement chauffés au-dessous de la température T où commence la transformation β-γ. Les recuits ont été faits dans un four électrique Heraeus à résistance de platine recevant du courant alternatif.

Pas de changement notable. Dans les alliages riches en fer on a pu atténuer les dendrites par des recuits de 40 heures à 600° C.

Dans les alliages plus riches en nickel (20 à 33 %) les dendrites sont restées inchangées. Après une semaine à 400° C, l'alliage à 25,2 % refroidi au préalable, a donné de gros polyèdres sur lesquels l'examen en lumière oblique montre une très forte anisotropie. En tournant la platine du microscope, l'aspect du métal change curieusement, des plages très brillantes deviennent sombres ; pour certains azimuts, le champ est d'éclat uniforme comme c'est le cas d'ailleurs en lumière normale.

Dans les irréversibles plus riches encore en nickel, la transformation γ-β (que l'on obtient dans ce cas par refroidissement à la température de l'air liquide) fait apparaître des clivages parfois très beaux (Cf. Guillet et Portevin, loc. cit.). La photographie (figure 28) montre l'alliage à 31,9 % Ni après refroidissement à — 188° C.

Ces clivages s'atténuent quelque peu par un recuit de plusieurs jours à la limite supérieure du domaine β (au voisinage de la température T).

§ 23. *Alliages recuits dans l'état γ vers* 700° C. — Pour les alliages qui sont dans l'état γ à la température ordinaire on a chauffé pendant plusieurs heures et refroidi lentement.

Les alliages plus riches en fer ont été recuits plu-

(1) Ce refroidissement a été obtenu dans un four électrique à résistance. L'intensité du courant de chauffage était réglée par l'intermédiaire d'une horloge qui introduisait dans le circuit une résistance régulièrement croissante.

sieurs heures dans l'état γ vers 750° C et projetés dans l'eau froide pour éviter que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ ne modifie la structure. Il y a une seule phase, en petits cristaux ; aucune trace n'est visible de la transformation allotropique qui est si nette dans les alliages voisins de Fe^2Ni. Je n'ai aperçu de plans de clivage dans aucun alliage entre le fer pur et 20 % de nickel quelle qu'ait été la brutalité de la trempe. Cependant les aciers au nickel présentent la structure martensitique au voisinage de 12 % Ni. Il apparaît donc que cette structure est due au carbone (au moins pour ces titres).

Les aiguilles de taenite visibles dans l'alliage à 11 % Ni après fusion sont disparues.

§ 24. *Alliages recuits vers* 1.000° C°. — D'après ce que l'on sait du paramagnétisme dans les ferronickels, il semble que des phénomènes complexes se produisent encore dans l'état γ et que ce soit seulement aux températures de l'ordre de 1.000° C, que l'on trouve un état invariable. Depuis longtemps Weiss et Foëx ont signalé des transformations « analogues à la transformation β-γ du fer » et nullement confondues avec celle qui nous a occupés jusqu'ici. Renker a rencontré également ce phénomène.

C'est la raison qui m'a conduit (avant de faire moi-même l'étude paramagnétique) à rechercher quelle était la structure vers 1.000° C. J'ai recuit pendant deux heures entre 1.000° et 1.100° C, les alliages à 11 % et 19 % Ni. La trempe à l'eau froide maintient la structure d'équilibre existant à ces hautes températures et j'ai reconnu une solution solide dont les cristaux sont bien nets et réguliers comme ceux qu'on voit dans le fer électrolytique.

§ 25. — En résumé, l'étude microscopique conduit à admettre une solution solide dans les ferronickels réversibles et dans les irréversibles à l'état γ. Pour les irréversibles à l'état β on est tenté de conclure également à une solution solide, mais il y a doute du fait des observations sur l'alliage à 11 % Ni et des résultats d'un refroidissement très lent. La structure à aiguilles de taenite de ces alliages doit être rapprochée de celle de certaines météorites où les éléments des phases sont particulièrement petits. Ces météorites contiennent de 9,5 à 13,5 % de nickel (d'après Cohen) ; N'Goureyma est un exemple de telle météorite.

D'autre part, l'apparition de la structure à deux phases comme conséquence d'un refroidissement très lent, semble indiquer que cette structure est vraiment l'état stable des ferronickels β, mais qu'elle ne se produit qu'avec peine.

La ségrégation observée est seulement partielle ainsi qu'on le voit si on examine tout le culot de l'alliage ; on trouve des régions où les éléments de taenite sont en très petit nombre et de très petites dimensions ; il est probable que, parfois, ces éléments sont assez petits pour rester invisibles. Dans ce cas, la structure de l'alliage serait à rapprocher de la troostite des aciers au carbone. (C. Benedicks.)

CHAPITRE IV

Les moments atomiques

§1. — Rappelons d'abord en quoi consiste la saturation d'une matière ferromagnétique.

Lorsque le champ intérieur atteint 1.000 à 2.000 gauss (en général), le moment magnétique de l'unité de masse ne s'accroît plus que faiblement ; il tend vers une limite finie si le champ augmente indéfiniment. Cette limite, appelée *aimantation spécifique* à saturation à la température de l'expérience ne peut être connue que par extrapolation puisqu'on ne peut évidemment réaliser un champ infini.

Mais, il se trouve que la loi de saturation est hyperbolique pour le fer et pour le nickel (39). Pierre Weiss donne les formules :

Pour le fer Kohlswa à +19° C :

$$\sigma = 216{,}5\left(1 - \frac{7{,}9}{H}\right)$$

Pour le nickel de Merck à +18° C :

$$\sigma = 54{,}42\left(1 - \frac{9{,}7}{H}\right)$$

ce qu'on peut exprimer d'une manière générale par la relation :

$$\sigma = \sigma_\infty\left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

H est toujours le champ intérieur (réellement agissant).

a est le coefficient de la loi d'approche.

Dans ces conditions, l'aimantation spécifique à

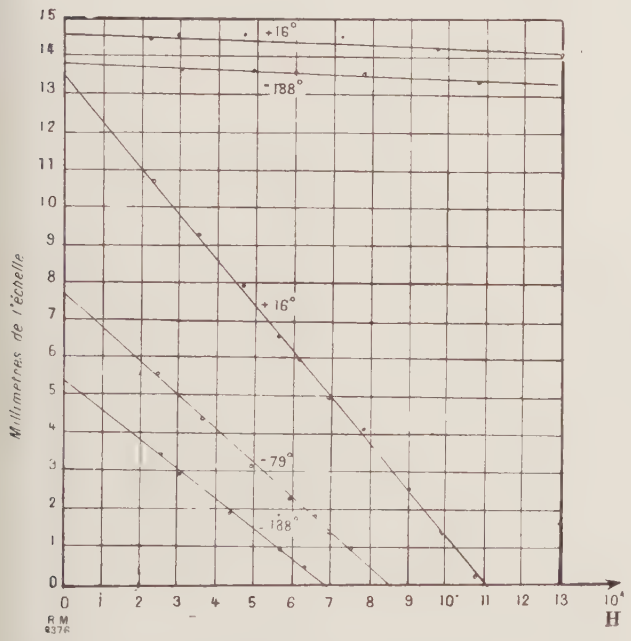


Fig. 29. — Loi d'approche à la saturation. — Les deux courbes supérieures sont celles de l'alliage Ni = 80,1. La déviation sur l'échelle = 240 mm. environ ; les trois courbes inférieures sont celles de l'alliage Ni = 29,7. Déviation = 280 mm. environ.

saturation est déterminée sans peine si l'on choisit une représentation graphique convenable. Par exemple, la marche de l'aimantation est figurée en fonction du champ par une droite (fig. 29) si l'on porte en abscisses 1/H et en ordonnées les valeurs de σ. La valeur σ_∞ est alors l'ordonnée de la droite à l'origine. On pourrait choisir d'autres systèmes ; toutes comparaisons faites, j'ai toujours adopté celui-là.

§ 2. — J'ai retrouvé dans les ferronickels réversibles, la loi hyperbolique d'approche de la saturation découverte dans le fer et le nickel par Weiss. Les irréversibles la possèdent également dans l'état β ; c'est donc une propriété générale. A vrai dire, les irréversibles dans l'état γ paraissent au premier abord suivre une loi différente car la repésentation graphique suivant les axes 1/H et σ donne une courbe concave vers le haut au lieu de donner une droite (fig. 30).

Leur aimantation croît donc, dans les champs forts, plus vite que ne le prévoit la loi hyperbolique d'approche. On le vérifie également bien sur un graphique où les abscisses représentent H (et non plus 1/H) et où les ordonnées représentent σ. Mais on voit alors une chose nouvelle, c'est que la courbe

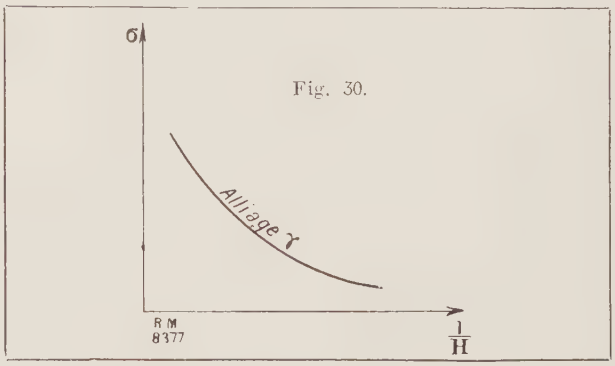


Fig. 30.

d'aimantation se réduit dans les champs forts à une droite inclinée comme il arriverait pour une substance paramagnétique. Il est naturel de penser que les alliages dans l'état γ se comportent magnétiquement comme le feraient une substance ferromagnétique et une paramagnétique superposées. Il n'en résulte pas du tout que l'alliage doive être à deux phases.

Dans les champs intérieurs faibles, la matière ferromagnétique s'aimante déjà fortement tandis que le moment paramagnétique est insensible ; dans les champs forts, au contraire, la matière ferromagnétique est saturée tandis que l'autre continue à s'aimanter proportionnellement au champ.

Lorsqu'on passe de Ni = 34,4 (Fe^2Ni) à Ni = 29,7 (le dernier des alliages préparés que l'on puisse observer dans l'état γ à la température ordi-

naire) on voit l'aimantation ferromagnétique décroître rapidement en même temps qu'elle devient de plus en plus difficile à saturer. Sur la figure (31), la courbe (H, σ) de l'alliage Ni = 29,7 montre que la saturation n'est pas encore atteinte pratiquement dans le champ intérieur 5.000 gauss ; au contraire, l'alliage Ni = 32 est pratiquement saturé par un champ intérieur de 2.500 gauss. Le moment dû au paramagnétisme augmente tandis que le moment ferromagnétique diminue ; on peut se demander si ces variations connexes ne traduisent pas les variations des masses des deux milieux aimantés. En tout

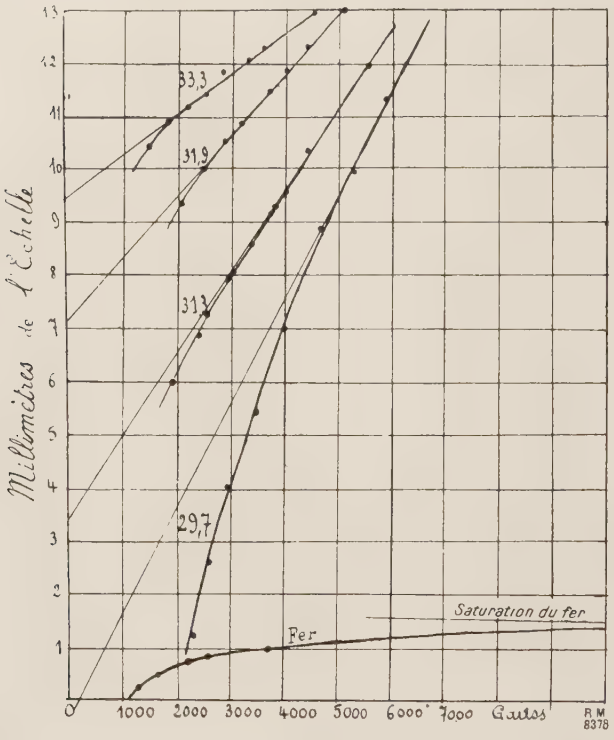


Fig. 31. — Saturation des « alliages γ » ; loi d'approche.

Déviations dans le champ 5000 Gauss :

Ni = 29,7	D = 69,6 mm.	m = 0 gr 5442
Ni = 31,3	D = 105,2 mm.	m = 0 gr 5974
Ni = 31,9	D = 110,9 mm.	m = 0 gr 5233
Ni = 33,3	D = 203,2 mm.	m = 0 gr 7060

Fer (pour comparaison) D = 294,1 mm. m = 0 gr 4988

Aimantation spontanée :

σ = 40,5 ; $\chi = 13.10^{-4}$
σ = 60,3 ; $\chi = 9,6.10^{-4}$
σ = 74,5 ; $\chi = 7,95.10^{-4}$
σ = 104,3 ; $\chi = 3,94.10^{-4}$
σ = 217,4

Entre 2000 et 5000 gauss, la déviation donnée par le fer croît de 0,13 % environ ; celle qui est donnée par l'alliage Ni = 29,7 croît de 16 % (de sa valeur pour H = 5000).

cas, la susceptibilité est énorme bien qu'il ne semble y avoir à proximité aucun point de Curie (1).

Si on retranche l'effet paramagnétique de l'effet total observé, il reste la loi d'aimantation de la matière ferromagnétique ; la précision avec laquelle on la connaît est évidemment faible ; mais dans ses limites, on trouve encore une loi hyperbolique de coefficient « a » très élevé, — voisin de 160 pour Ni = 29,7.

On peut dire, en définitive, que la loi hyperbolique d'approche à la saturation est vérifiée pour tous les ferronickels.

§ 3. *Détermination de « a »*. — Dans le champ efficace H, on observe l'aimantation σ et on a

$$\sigma_\infty - \sigma = \sigma_\infty \frac{a}{H}$$

D'où

$$a = \frac{1}{\sigma_\infty}(\sigma_\infty - \sigma) H$$

Mais $(\sigma_\infty - \sigma)$ H est le coefficient angulaire A de la droite d'approche. Donc :

$$a = \frac{A}{\sigma_\infty}$$

Le coefficient *a* est obtenu à 1 ou 2 unités près.

Calcul d'une expérience. — Il faut calculer le champ intérieur et pour cela, évaluer le champ démagnétisant.

Il faut, en outre, faire la correction d'image magnétique, ce qui revient à ajouter à la mesure une quantité petite, fonction du champ. Le choix du champ dans lequel on considère l'image comme étant nulle est d'ailleurs indifférent car l'image est proportionnelle au moment magnétique mesuré. Soit, en effet, *x* la saturation d'un premier alliage dans l'hypothèse où l'image est considérée comme nulle dans le champ H ; soit *y* la saturation d'un second alliage dans la même hypothèse. Le rapport est $\frac{x}{y}$.

(1) On en trouvera une évaluation sur la figure (31). Disons encore qu'un paramagnétisme de grandeur courante ne saurait être découvert par la méthode d'induction que nous avons employée.

Tableau II

Tempér.	Champ extérieur	Champ démagn. (1)	Champ intérieur	Déviation lue (2)	Déviation Corrig.	Image	Aimant massique rapportée au fer	$\frac{I}{H}\ 10^4$	Référence (permettant d'éliminer la variation de sensibilité du circuit)
+ 16 °C	6640	3100	3540	295,75	295,75	0	212,17	2,82	A la déviation 295,75 correspond pour le Fer dans le même champ à la même température : 294,2
	5440	3097	2343	294,92	295,42	0,5	211,93	4,28	
	5200	3096	2104	294,75	295,37	0,62	211,89	4,75	
	4700	3093	1607	294,2	295,00	0,80	211,64	6,23	
	4530	3092	1438	294,08	294,94	0,86	211,6	6,93	
	4350	3090	1260	293,82	294,75	0,93	211,45	7,94	
	3980	3082	808	292,88	293,93	1,05	210,86	11,13	
	3800	3074	726	292,0	293,10	1,10	210,33	13,8	

Si le zéro de l'image est choisi dans un autre champ, le rapport devient

$$\frac{x+\varepsilon}{y+\varepsilon\frac{y}{x}}$$

ε étant toujours inférieur à 4/1.000. Or,

$$\frac{x+\varepsilon}{y+\varepsilon\frac{y}{x}}=\frac{x}{y}$$

Sans doute devrait-on considérer la correction comme nulle dans un champ infini puisqu'alors les pièces polaires ne seraient pas plus perméables que l'air lui-même. J'ai assimilé, à ce point de vue, le champ maximum employé au champ infini.

Premier exemple : Ni = 15,9 m = 0,5106 gramme (Tableau II).

Dimensions de l'ellipsoïde : $2a$ = 8,55 mm. $2b$ = 3,71 mm. Excentricité e = 0,902.

Tableau III

Tempér.	Champ extérieur	Champ démagn.	Champ intérieur	Déviation lue (2)	Déviation Corrig.	Image	Aimant massique rapportée au fer	$\frac{I}{H}\ 10^4$	Référence
+ 16 °C	6510	1710	4800	188,2	188,2	0	127,52	2,16	A la déviation 188,2 correspond pour le Fer dans le même champ et à la même température : 294,5
	5440	1705	3735	187,5	187,83	0,33	127,26	2,68	
	4700	1705	2995	187,3	187,80	0,50	127,24	3,33	
	4165	1704	2461	187,1	187,70	0,60	127,18	4,06	
	3800	1701	2099	186,7	187,4	0,70	126,98	4,76	
	3410	1698	1712	186,4	187,12	0,72	126,80	5,84	
	3050	1695	1355	186,0	186,74	0,74	126,55	7,37	
	2670	1689	981	185,4	186,14	0,74	126,20	10,2	
	2300	1676	624	184,1	184,82	0,72	125,0	16,0	
	2100	1666	434	183,0	183,71	0,71	124,42	23,0	
	1910	1645	275	180,3	181,50	0,70	123,07	36,4	

(1) Le champ démagnétisant peut être **mesuré** expérimentalement de la façon suivante. Représentons la courbe **d'intensité d'aimantation** dans les champs croissants. Lorsque H est trop petit, l'intensité d'aimantation prend une valeur i telle que Ni = H. Donc, le début de la courbe est rectiligne; son coefficient angulaire

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{i}{H}=\frac{1}{N}$$

Par suite, le prolongement de cette droite coupe l'ordonnée I_∞ à l'abscisse

$$H_d=\frac{I_\infty}{\operatorname{tg}\alpha}=NI$$

Le nombre ainsi obtenu est d'accord avec le nombre calculé.

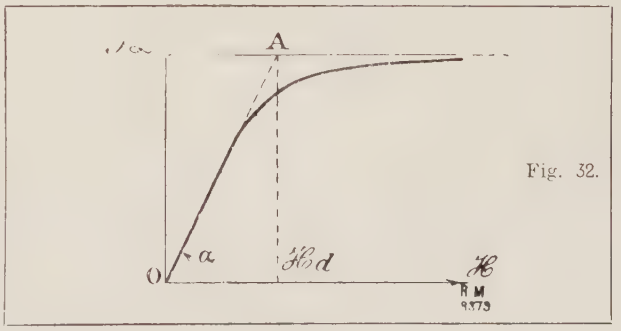


Fig. 32.

(2) Toutes corrections faites relativement à l'échelle et aux défauts du galvanomètre. Cf. ci-dessus, Ch. II.

Tableau IV. — Valeurs des coefficients « a » aux diverses températures

Titres en Ni %	+ 16°	— 79°	— 188°	Titres en Ni %	+ 16°	— 79°	— 188°	Etat γ
Fer	6,5 (1.100)	8,0 (1.100)	9,3 (1.100)	37,0	21	19	17	
5,05	4,0 (800)	4,3 (800)	4,0 (800)	39,0	7,2 (1.100)	9,4	5,2	
11,3	11,5 (800)	13,8 (800)	13,0 (800)	40,8	3,3	3,8	4,2	
15,9	7,6 (800)	8,8 (800)	6,0 (800)	43,5	4,0	3,5	4,0	
19,0	10,8 (800)	12 (800)	11,5 (800)	49,6	3,8 (800)	3,8 (800)	4,2 (800)	
25,2	29	15	10	51,0	4	7	6	
25,5	18,1 (1.000)	13 (1.000)	10 (1.000)	67,0	3,5 (600)	2 (600)	0,1 ?	
31,3	30 (900)	30 (900)	10 ?	80,2	2,0 (200)	0 ?	1 (200)	
31,8	36 (1.000)	30 (1.000)	23 (1.000)	87,7	7,0 (300)	2 (300)	1,3 (300)	
33,3	37 (900)	22 (900)	20 (900)	Nickel	9,5	12,2	27	
33,8	43	36	23	29,7	43 (900)	33 (900)	23 (900)	
35,3	21 (700)	21 (700)	23 (700)	29,7				environ 160

Les nombres entre parenthèses indiquent (en Gauss) la limite inférieure de validité de la loi hyperbolique.
Dans tous les champs explorés au-dessus de cette limite (jusqu'à 3500 Gauss environ) la loi est valable.

Coefficient du champ démagnétisant :

$$N = 4\pi \frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e} \operatorname{L} \frac{1+e}{1-e} - 1\right) = 1{,}82$$

Résultats lus sur le graphique :

Saturation à +16° C..... $\sigma_\infty = 212{,}6$

Loi d'approche ..... $a = 7{,}6$

Deuxième exemple : Ni = 35,2 ; $m = 0{,}5434$ gramme (Tableau III).

Dimensions de l'ellipsoïde : $2a = 8{,}71$ mm. ; $2b = 3{,}63$ mm.

Excentricité : $e = 0{,}91$.

$$N = 1{,}74$$

Résultats lus sur le graphique :

Saturation à +16° C..... $\sigma_\infty = 128{,}1$

Loi d'approche ..... $a = 21$

§ 4. — On trouvera dans le tableau IV les valeurs des coefficients « *a* ». Il paraît difficile d'en tirer quelque renseignement sûr pour la structure des alliages et pour le mécanisme de la saturation. Ce coefficient peut, en effet, varier fortement sous des influences diverses ; il ne saurait caractériser avec précision un alliage de composition donnée. Il est trop sensible à des impuretés en traces comme l'hydrogène du fer électrolytique ou à des actions mécaniques comme l'écrouissage, à des traitements thermiques comme le recuit (cf. permalloy).

Sa dépendance de la température ne résulte pas clairement du tableau IV. Il semble, cependant que, pour le fer et le nickel, il soit un peu plus grand aux basses températures : la substance est alors plus dure magnétiquement.

Pour les alliages β voisins de Fe^2Ni, au contraire, il diminue fortement avec la température et les divers nombres sont bien concordants. Ce fait, qui paraît, malgré tout, exceptionnel atteste peut-être une transformation réversible se produisant au sein de ces alliages aux températures basses et qui pourrait être en rapport avec l'anomalie de dilatation.

C'est d'ailleurs pour ces mêmes alliages que le coefficient « *a* » atteint ses plus grandes valeurs : de l'ordre de 40 à la température ordinaire ; D'une manière qualitative, la courbe des « *a* » suit une marche inverse de celle des points de Curie ; elle passe par un minimum très aplati dans la région des réversibles où le point de Curie est élevé, c'est-à-dire vers Ni = 70. Le fait est remarquable et à rapprocher des propriétés du « Permalloy » (3). Car il est naturel que le coefficient « *a* » soit très petit si l'alliage est très perméable dans les champs faibles et, par suite, rapidement saturé. En outre, pour Ni = 80, la loi hyperbolique d'approche est encore valable à 1/1.000 près dans un champ efficace de 280 gauss. C'est la plus basse limite que j'aie observée. Dans le fer, l'écart à la loi est déjà net pour

1.200 gauss ; en général, il faut se maintenir au-dessus de 800 gauss pour que la loi s'applique.

§ 5. *Loi d'approche des saturations vers le zéro absolu.* — On mesure la saturation à — 79° C aussi facilement qu'à la température ordinaire. Mais la mesure dans l'air liquide est plus délicate.

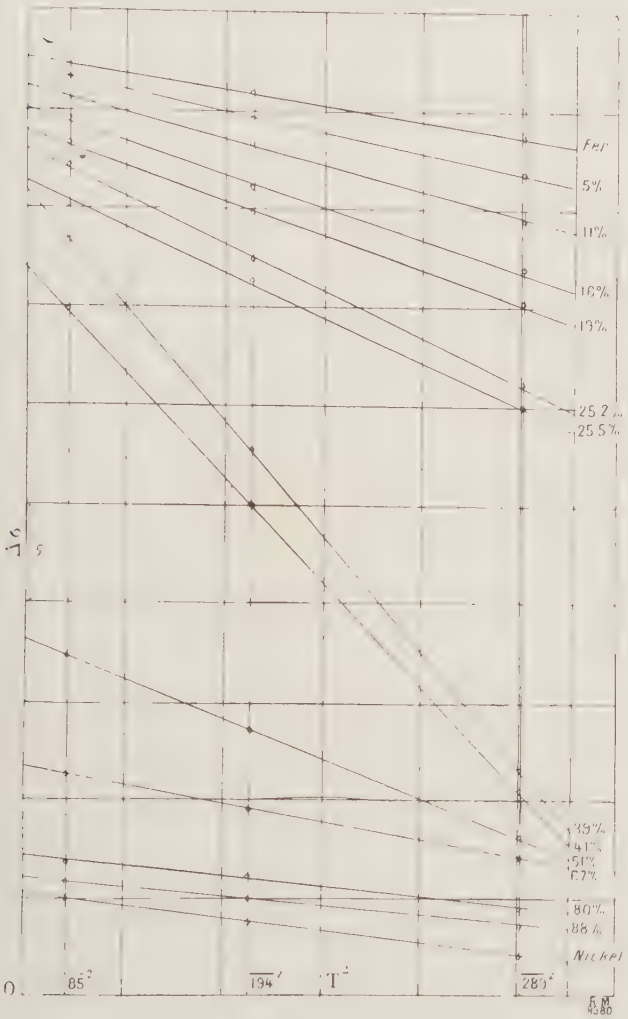


Fig. 33.

D'abord, le zéro de l'appareil est moins stable du fait des bulles d'air vaporisé qui montent dans le vase Dewar et déplacent de l'oxygène liquide dont le fort paramagnétisme est connu. Ce serait même gênant si le vase Dewar n'était pas argenté intérieurement, mais l'argenture réduit à peu de chose l'évaporation. En outre, la pince d'ivoire et l'ellipsoïde sont remplacés après extraction par de l'air liquide dont le moment magnétique n'est pas négligeable. La susceptibilité magnétique de 0 liquide est, d'après K. Onnes et Perrier (28) $\chi = 259{,}6.10^{-6}$; le volume de la pince et de l'ellipsoïde est d'environ 3 cc. Dans un champ de 6.000 gauss, on prévoit donc pour ce volume d'air liquide un moment de 0,9 environ, soit un effet de 1/200 (au voisinage du fer) qu'il faut ajouter à la lecture faite. J'ai déterminé par l'expérience cette correction en substituant à l'ellipsoïde un petit cylindre de cuivre non magnétique de dimensions comparables ; j'ai vérifié que la correction est proportionnelle au champ. Elle atteint 1,5 mm., dans le champ de 6.640 gauss, la déviation totale étant de 300 mm.

J'ai trouvé pour le fer et le nickel des résultats qui concordent avec les mesures de P. Weiss et Kamerlingh Onnes (43) ; entre + 16° C et — 188° C, l'aimantation spécifique du fer augmente seulement de 1,71 % ; celle du nickel augmente de 5,47 %. Ce sont de petites variations ; la combinaison Fe^2Ni au contraire, présente une très grande variation ; son aimantation spécifique s'accroît de 37 % de sa valeur à la température ordinaire entre cette température et celle de l'air liquide.

L'extrapolation de la courbe σ_∞ (T) jusqu'au zéro absolu était restée délicate et empirique car on ne pouvait rattacher les résultats expérimentaux déjà établis à aucune loi simple et particulièrement à la loi théorique. J'ai pu lever la difficulté pour la très grande majorité des alliages (ou tout au moins la réduire dans une large mesure) car j'ai reconnu que l'aimantation suit aux basses températures une loi sensiblement parabolique. Autrement dit, si l'on porte en abscisses T^2, en ordonnées σ_∞, les trois points expérimentaux : + 16°, — 79°, — 188° se rangent sur une droite. La proposition est vraie pour le fer, elle est acceptable pour le nickel, elle est encore vraie pour la plupart des ferronickels (fig. 33). Seuls font exception la combinaison Fe^2Ni et les alliages très voisins dont l'aimantation paraît, au contraire, suivre assez bien la loi théorique (cf. Ch. I). Il ne s'agit pas, selon toute vraisem-

blance, d'une loi rigoureuse mais plutôt d'une bonne approximation valable pour une fraction appréciable (0,3) de l'intervalle qui sépare le point de Curie du zéro absolu. Si l'écart entre les températures extrêmes utilisées est trop grand, la vérification est moins bonne ; il semble bien que le nickel soit dans ce cas, si l'on veut utiliser l'intervalle entre la température ordinaire et celle de l'air liquide.

§ 6. — La loi théorique ne s'accorde donc pas bien avec les faits ; il n'est pas inutile, cependant, de le montrer par une discussion plus complète, car une objection se présente.

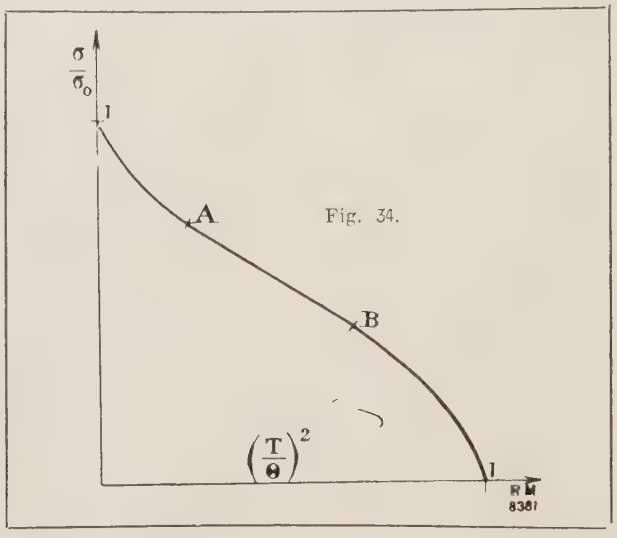


Fig. 34.

Traçons la courbe théorique sur les axes $\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$ et $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ (fig. 34). Nous trouvons une longue partie rectiligne A B qui est en réalité une région d'inflexion. Les trois points expérimentaux dont nous disposons ne peuvent-ils point se trouver dans cette région ? S'il en était ainsi, l'extrapolation jusqu'au zéro absolu suivant la droite serait entachée d'erreur grave. Mais, les points de Curie varient beaucoup du fer au nickel, de sorte que les trois températures fixes : + 16° ; — 79° ; — 188° ne sauraient se trouver sur la région inflexionnelle pour tous les alliages à la fois ; en particulier, ils ne sauraient s'y trouver pour le fer et pour le nickel ; et l'on peut voir que la température de l'air liquide serait représentée pour le fer par un point nettement à gauche du point A.

Ensuite, l'inclinaison de mes droites expérimentales est assez éloignée de l'inclinaison de la région inflexionnelle A B.

Enfin, les points expérimentaux de la figure (33) ne montrent pas de tendance à s'écarter systématiquement de la loi parabolique ainsi qu'il arriverait si le carré de l'aimantation réelle variait suivant une

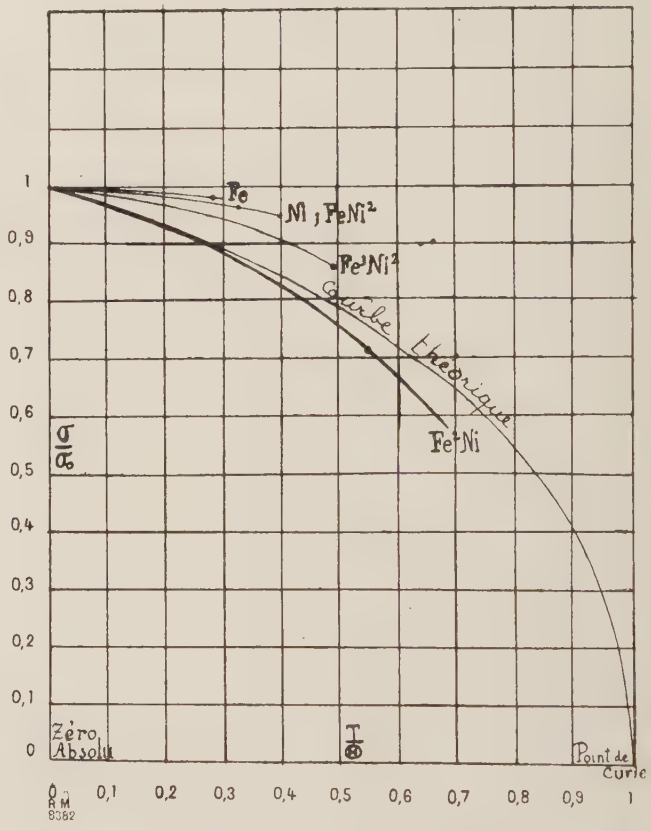


Fig. 35. — Le point sur chaque courbe représente la température ordinaire (+16° C). Approche de la saturation vers T = 0.

ligne aussi courbée aux basses températures que la courbe théorique.

§ 7. — La combinaison Fe^2Ni et les alliages très voisins ne peuvent être traités par ce procédé. L'aimantation s'élève plus rapidement que notre droite ; l'expérience se rapproche de la loi théorique sans la vérifier exactement, ainsi que le montre la figure (35).

En revanche, dans ces alliages, l'aimantation

peut être considérée comme proportionnelle à $^2\sqrt{T}$ à partir du point de Curie dans un intervalle égal aux 70/100 du domaine ferromagnétique. Il s'agit évidemment d'une propriété particulière à Fe^2Ni, d'une véritable anomalie qui a été rencontrée déjà aux basses températures la loi parabolique d'une façon remarquable. Cet alliage est une solution solide de Fe^2Ni et de Fe^3Ni. Le premier constituant possède au voisinage du point de Curie, une variation beaucoup moins rapide que ne l'exige la loi théori-

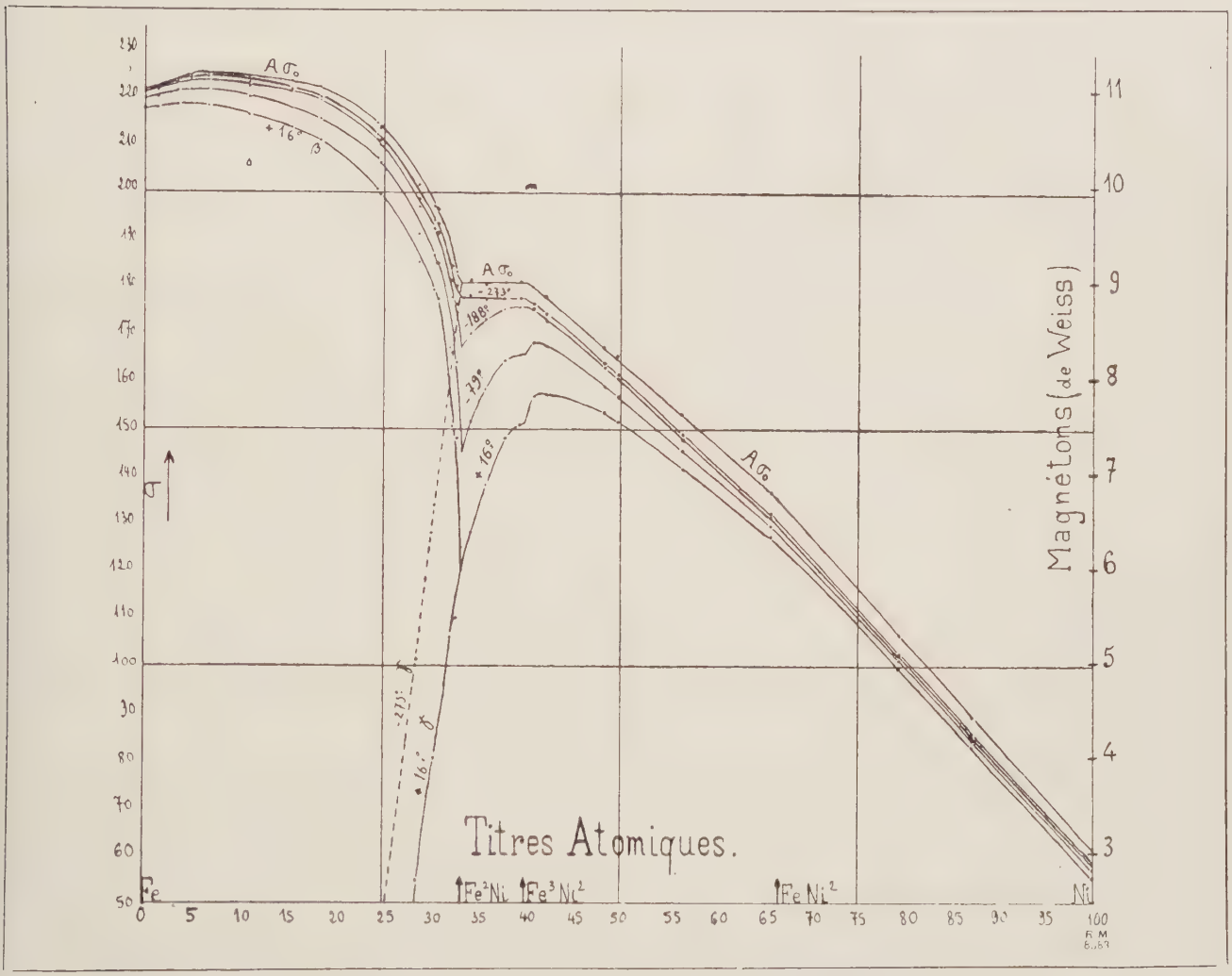


Fig. 36. — La courbe des moments atomiques doit être lue sur l'échelle de droite (magnétons). Les autres courbes doivent être lues sur l'échelle de gauche (saturation en C. G. S.).

dans la pyrrhotine (38) (48). La marque de ce caractère spécial se retrouve naturellement dans les alliages très riches en Fe^2Ni ; en particulier, le métal Ni = 40 étudié par Hegg (18) suit pendant plusieurs centaines de degrés la loi théorique. Il s'en écarte vers la température ordinaire et suit, alors, que ; le second, au contraire, possède une variation plus rapide ; il se trouve — par compensation — que le mélange varie comme elle. Il est probable que les alliages γ font exception, eux aussi, à la loi parabolique ; au voisinage du point de Curie, ils ressemblent fort à la combinaison Fe^2Ni qui est

Tableau V.

Titres grammes %	+ 16° C.	79° C.	188° C.	— 273° C. σ_0	Facteur atomique A	Magnétons	Composition atomique	Produits A σ_0
Fer	217,4	219,7	221,1	221,5	1,0000	11,00	0	221,5
1,4 %	217,6	220,0	221,4	221,9	1,0007	11,03	1,35	222,1
3,5	218,4	221,3	223,0	223,5	1,0015	11,11	3,40	223,8
5,05	218,5	221,3	223,5	224,0	1,0024	11,15	4,83	224,5
6,9	218,1	221,8	223,6	224,2	1,0033	11,17	6,65	224,9
11,3	216,2	220,0	222,3	223,0	1,0057	11,14	10,88	224,25
15,9	213,7	217,9	221,4	221,8	1,0081	11,10	15,29	223,6
19,0	211,0	215,6	219,4	220,1	1,0095	11,04	18,4	222,2
25,2	200,9	207,1	211,1	212,1	1,0125	10,66	24,3	214,7
25,5	199,7	206,2	210,0	211,0	1,0127	10,60	24,6	213,6
29,7	185,3	191,3	197,0	198,7	1,0150	10,01	28,7	201,7
31,3	179,6	186,9	192,4	194,1	1,0158	9,79	30,3	197,1
31,8	177,8	185,2	191,5	193,3	1,0161	9,75	30,8	196,4
33,3	150,6	166,2	178,0	181,6	1,0168	9,16	32,2	184,6
33,8	148,1	164,2	176,7	180,2	1,0171	9,10	32,7	183,2
35,3	128,1	151,7	170,2	178,4	1,0178	9,02	34,2	181,6
37,0	138,1	158,5	173,2	177,3	1,0187	8 965	35,8	180,6
39,0	148,3	164,7	175,6	177,7	1,0197	9,00	37,8	181,1
40,8	151,1	165,8	175,9	177,9	1,0206	9,02	39,5	181,5
42,0	157,0	168,4	175,4	176,5	1,0210	8,94	40,7	180,1
43,5	157,2	167,5	172,8	174,3	1,0217	8,84	42,2	178,1
49,6	153,8	159,0	163,1	164,0	1,0244	8,33	48,3	167,8
51,0	154,7	157,0	161,0	161,7	1,0252	8,23	49,7	165,7
57,7	141,8	145,3	147,8	149,0	1,0285	7,61	56,5	153,25
67,0	127,5	129,9	131,9	132,3	1,0332	6,78	65,9	136,8
80,2	99,7	101,3	102,1	102,4	1,0398	5,29	79,4	106,5
87,7	82,9	84,3	85,0	85,4	1,0438	4,42	87,2	89,1
Nickel	55,1	56,8	58,1	58,4	1,0506	3,05	100	61,3
Ni (Merck)	55,1	56,9	57,8	58,0	1,0506	3,03	100	60,9

leur unique constituant ferromagnétique ; *leur aimantation* évolue suivant une ligne à peine courbée.

§ 8. — Quoiqu'il en soit, nous connaissons ainsi pour chaque alliage l'aimantation spécifique au zéro absolu et nous pouvons atteindre le moment atomique.

Pour le fer, ce moment est simplement le produit de σ_0 par la masse atomique ; il en est de même pour le nickel. Pour un alliage de titre x ($x<1$) en nickel nous dirons :

Dans un gramme d'alliage, il y a x gramme de nickel, soit $\frac{x}{58,68}$ atome-gramme et $1-x$ gramme de fer soit $\frac{1-x}{55,85}$ atome-gramme. Au total $\frac{58,68 - 2,83\,x}{58,68 \times 55,85}$ atome-gramme par gramme d'alliage. La masse d'alliage contenant un atome-gramme est par suite $\frac{58,68 \cdot 55,85}{58,68 - 2,83\,x}$. Le moment atomique s'obtient donc en effectuant le produit

$$M_a = \sigma_0 \frac{58,68 . 55,85}{58,68 - 2,83\,x}$$

Et le nombre de magnétons :

$$N = \frac{M_a}{1123,3}$$

Dans la représentation graphique des moments atomiques en fonction de la teneur en nickel, nous prendrons pour abscisses les *titres atomiques*. C'est

le système d'axes le plus rationnel, le titre atomique étant donné très simplement par la formule :

$$\frac{55{,}85\,x}{55{,}08 - 2{,}83\,x}$$

La figure (36) a été ainsi établie. On a représenté les courbes d'aimantation spécifique à +16° C ; à — 79° C ; à — 188° C et au zéro absolu ; la plus haute courbe du graphique est celle des moments atomiques. Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau V.

On peut remarquer que toutes les courbes — qui se rapportent aux alliages venant de fusion — se ressemblent et se suivent de très près sauf dans le voisinage de la combinaison Fe^2Ni. Les points expérimentaux de Hegg se placent bien sur le graphique.

Du côté réversible, il n'y a qu'un moment atomique à chaque température. On trouve entre Fe^2Ni (qui possède 9 magnétons) et Ni (qui en possède 3) des segments de droite se reliant par deux points anguleux. L'un se trouve à l'abscisse 40/100 et manifeste l'existence de la combinaison Fe^3Ni^2 ; l'autre se trouve à l'abscisse 66,66/100 et traduit la combinaison $FeNi^2$. La première de ces combinaisons n'avait pas encore été signalée ; nous l'avons déjà rencontrée dans l'étude du diagramme des points de transformation et de Curie. Son existence paraît hors de doute ; j'ai d'ailleurs multiplié dans son voisinage les points expérimentaux. Elle possède 9 magnétons. Il est remarquable que les moments atomiques soient constants entre Fe^2Ni et Fe^3Ni^2, mais on sait que ces alliages sont des solutions solides : or, l'aimantation varie linéairement dans les solutions solides (1)

La combinaison $FeNi^2$ avait été déjà soupçonnée. Les expériences de Hegg ne sont pas assez précises pour la mettre en évidence, car l'angle en D est petit : il y a cependant dans le travail de Hegg un écart systématique des points expérimentaux qui a été précisément le point de départ du présent travail.

(1) Cela résulte de nombreuses expériences. Bloch l'a constaté dans l'étude des nickel-cobalts, Preuss dans l'étude des ferrocobalts qui forment deux séries de solutions solides et fournissent deux droites. Safrànek l'a établi pour les nichromes ferromagnétiques.

Le moment magnétique de la combinaison $FeNi^2$ est probablement 6 magnétons 2/3 par atome, soit 20 magnétons pour la molécule (2)

§ 9. — Du côté irréversible, il y a deux moments atomiques : l'un pour l'état β, l'autre pour l'état γ. Le premier serait réellement observé au zéro absolu si cette température pouvait être réalisée. Le second ne le serait pas à cause de la transformation γ-β. On ne l'obtient que par une lointaine extrapolation et, d'ailleurs, je n'ai pu le déterminer que pour les alliages compris entre Ni = 29,7 et Fe^2Ni. Dans cet intervalle restreint la variation de moment atomique est linéaire et très rapide. L'aimantation ferromagnétique serait nulle au zéro absolu dans un alliage de composition voisine de 20 % nickel. Cela ne veut pas dire, évidemment, que le *moment atomique* de cet alliage soit nul, mais il n'aurait pas de manifestation ferromagnétique. On ne pourrait l'atteindre que par la mesure de la constante de Curie s'il en existe une.

§ 10. — La courbe des moments atomiques dans l'état β a été l'objet de soins particuliers. J'ai dû veiller à ce que tous les alliages soient *intégralement* dans leur état le plus magnétique. Le refroidissement par l'air liquide est largement suffisant pour obtenir cet état chez les alliages compris entre Ni = O et Ni = 29,7, mais je ne savais rien quant aux autres. J'ai donc refroidi à 20° absolus (température de H^2 liquide) pendant 14 heures les alliages voisins de Fe^2Ni : Ni = 29,7 ; Ni = 31,3 ; Ni = 31,9 ; Ni = 33,3 ; Ni = 33,9.

Je remercie M. le Professeur Kamerlingh Onnes qui a bien voulu faire effectuer cette opération dans son laboratoire de Leyde et M. le Docteur Woltjer qui l'a réalisée.

Les alliages Ni = 29,7 ; Ni = 31,3 ; Ni = 31,9 sont revenus de Leyde sans changement ; l'alliage 33,3 a subi une augmentation de 0,35 %, l'alliage

(2) On peut remarquer un écart systématique aux nombres entiers ou fractionnaires simples. Les erreurs d'expérience sont plus faibles que cet écart : on peut les estimer au maximum à la moitié. Ainsi, le fer étant pris à 11 magnétons, je trouve pour le nickel 3,05 magnétons ; pour $Fe\,Ni^2$ 6,70 magnétons. La cause de cet excédent est inconnue. Elle provient peut-être du nickel ; il ne paraît pas possible de l'attribuer à une impureté.

33,9 : 0,6 %. Les cycles tracés au Ch. II ont montré que la transformation γ-β n'était pas encore complète. Il est probable que le dernier alliage transformé dans l'air liquide a une composition très proche de Ni = 32.

§ 11. — On ne s'explique pas tout d'abord la forme particulière de la courbe des moments atomiques β. Partant du fer, elle *s'élève*, présente un maximum très allongé et descend de plus en plus vite pour rejoindre en B la droite des moments γ. Il y a donc des ferronickels *plus magnétiques que le fer ;* à vrai dire, la différence est faible ; elle atteint au plus 1,3 % de l'aimantation du fer, mais elle n'en est que plus énigmatique. Il est à remarquer que, même à la température ordinaire, les ferronickels très riches en fer sont plus magnétiques que le fer pur ; ceci est contraire aux conclusions formulées par Yensen d'après une série de mesures moins précises que les miennes.

J'ai recuit longuement les alliages afin d'assurer leur équilibre physico-chimique. Le début de la courbe (0-6 %) est resté invariable : l'existence d'alliages plus magnétiques que le fer n'est pas accidentelle.

Au-delà de 6 %, la courbe après recuit descend plus rapidement qu'elle ne faisait après fusion ; la différence est cependant petite. Mais on est conduit à se demander s'il convient vraiment de tracer la courbe avec un maximum ou s'il ne faut pas plutôt admettre un point anguleux à l'abscisse Ni = 7 environ.

Après un refroidissement en 21 jours de 900° C à 50° C, l'aimantation spécifique à saturation des alliages en expérience (11 %, 15 %, 19 %) a diminué. Elle est représentée sur la figure (36) par les points Δ. Il est certain que les alliages sont alors plus voisins de leur état d'équilibre physico-chimique. Il faut noter en outre, que cette variation d'aimantation se produit précisément dans le sens qui convient pour faire disparaître la courbure de la courbe des moments atomiques et ramener celle-ci à une droite joignant les points figuratifs de la camacite et la taenite (voir plus loin Ch. VII).

§ 12. — L'intervalle des alliages irréversibles est limité par le fer pur et par Fe^2Ni sans autre combinaison définie. Les constituants de la solution solide doivent donc *a priori* être le fer β et Fe^2Ni à 9 magnétons. Mais s'il en est ainsi, les moments atomiques doivent suivre une loi linéaire depuis le fer jusqu'à la combinaison. C'est là une règle toujours confirmée par l'expérience.

1° Alors, on ne voit pas comment les ferronickels plus magnétiques que le fer peuvent exister. On ne s'explique pas davantage la courbe de variation des moments.

Admettre que l'un des constituants change de propriétés magnétiques sous l'influence de l'autre est vague et vraiment audacieux, car il faut admettre aussitôt qu'une petite quantité de nickel qui possède 3 magnétons a le pouvoir d'augmenter le moment atomique du fer, déjà beaucoup plus grand que celui du nickel. Une pareille action d'un constituant sur l'autre n'est pas impossible, mais il faut bien dire qu'elle ne s'est jamais montrée dans les alliages étudiés jusqu'ici (1). On ne la rencontre pas davantage dans les ferronickels réversibles où, pourtant, sont réalisées trois séries de solutions solides.

Sans doute connaît-on des ferrocobalts plus magnétiques que le fer, mais on sait que ce sont des solutions solides dont un constituant (Fe^2Co) a 12 magnétons ; leurs moments atomiques suivent d'ailleurs une loi linéaire. Dans l'ignorance où nous sommes de la nature des liaisons à l'intérieur des composés, nous nous faisons sans trop de peine à l'idée d'une combinaison plus magnétique que ses éléments ; mais non pas d'un mélange.

2° A quelle cause attribuer les variations de l'aimantation par le recuit ?

La transformation γ-β subie par l'alliage au refroidissement est terminée : on ne peut guère l'invoquer. On ne peut davantage faire appel aux changements de dimensions des éléments de structure puisqu'une solution solide dont les éléments sont infiniment petits se conduit, quant à son moment magnétique, comme un mélange d'éléments structuraux finis. D'ailleurs, les cellules grossissent à mesure qu'on prolonge le recuit ; on ne peut donc

(1) Sauf peut-être dans les alliages fer-silicium (Yensen).

expliquer dans cette supposition, l'aimantation d'équilibre observée.

Par suite, les ferronickels irréversibles manifestent à tous égards une structure plus complexe imposant *l'hypothèse de trois constituants.*

Le fer β et Fe^2Ni à 9 magnétons sont certainement deux d'entre eux : le diagramme et la courbe des moments l'attestent. Mais quel est le troisième ?

Le troisième constituant pourrait donc être une variété allotropique de Fe^2Ni. C'est une hypothèse que rien ne contredit *a priori* ; elle mérite d'être discutée.

Entre le fer pur et l'alliage Ni = 6,5 environ, la solution solide serait composée de fer α et de Fe^2Ni à 12 magnétons ; c'est pourquoi l'aimantation croît avec la teneur en nickel. Au delà de Ni = 6,5 il y a

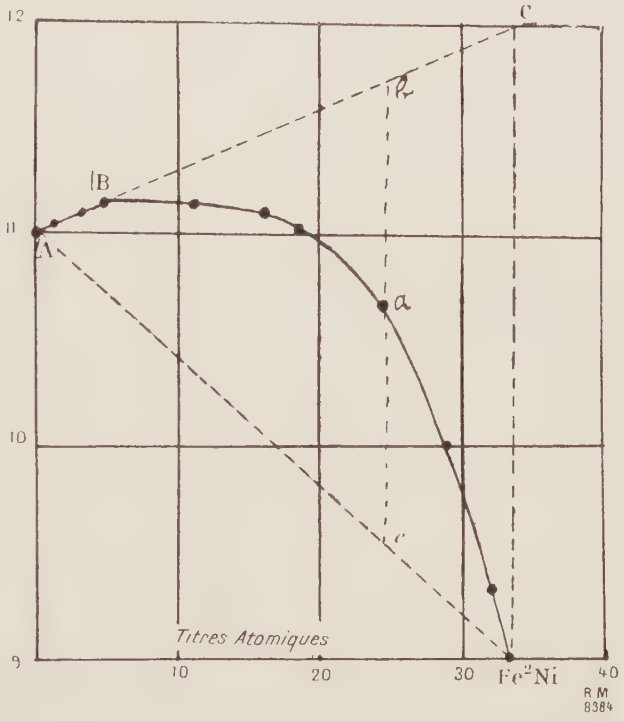


Fig. 37.
LES MOMENTS
ATOMIQUES

Il n'est pas impossible de le trouver sur la courbe des moments atomiques. En prolongeant le segment rectiligne A B qui monte à partir du fer et qui est défini par les quatre points : fer pur, Ni = 1,4, Ni = 3,5, Ni = 5,05, on le voit passer au point G dont l'abscisse est celle de Fe^2Ni et dont l'ordonnée est 12 magnétons (fig. 37).

Cette lointaine extrapolation manquerait d'intérêt si la direction du segment A B n'était pas déterminée avec une bonne précision. Or, l'erreur sur la composition des alliages très voisins du fer est négligeable ; la valeur des moments atomiques est correcte à 1/1.000 près.

encore du fer α et Fe^2Ni (12 M.) mais la variété Fe^2Ni (9 M.), apparaît et l'aimantation cesse de croître. La composition 7 % est précisément celle de la *camacite* qui devient dans notre hypothèse la solution solide de fer α et de Fe^2Ni (12 M.), la plus riche en nickel ; elle représente en même temps, le plus magnétique de tous les ferronickels.

La loi des moments atomiques n'est pas linéaire car les deux variétés de Fe^2Ni coexistent selon des masses que nous ne pouvons malheureusement prévoir ; quand on passe d'une teneur à l'autre, la masse de chaque variété varie en valeur absolue, évidemment, mais aussi en valeur relative. La va-

riété à 9 magnétons est de plus en plus abondante à mesure que le nickel l'est lui-même ; *au zéro absolu* elle existe seule à l'état libre (Fe^2Ni pur). *Aux basses températures*, la variété à 12 M. existe seulement en solution dans le fer.

La taenite des minéralogistes contient au zéro absolu une grande proportion de la variété à 9 magnétons. A la température ordinaire, il se peut que ce soit un mélange des deux variétés en d'autres proportions.

Les alliages entre 7 % et 33,4 % (entre camacite et taenite) ne sont pas des solutions solides de camacite et de taenite car la courbe des moments n'est pas une droite joignant les points figuratifs de ces deux corps. Dans notre hypothèse, le recuit aurait pour effet de réaliser l'équilibre *physico-chimique* entre les masses des deux variétés ; effectivement, le recuit a toujours eu pour effet de *diminuer* le moment magnétique comme s'il favorisait la formation de la variété à 9 magnétons. Or, il en serait ainsi si l'autre variété existait seule aux températures élevées.

§ 13. — Cette hypothèse peut être précisée. La proportion de la variété à 12 magnétons peut être déterminée dans chaque alliage en calculant les rapports tels que $\frac{ac}{bc}$ (fig. 37). Les résultats de cette opération se trouvent sur la figure (38) où l'on voit en ordonnées le titre :

$$t \quad \frac{\text{masse de } Fe^2Ni - 12\,M}{\text{masse totale de } Fe^2Ni}$$

Comme on le verra plus loin à la suite de l'étude

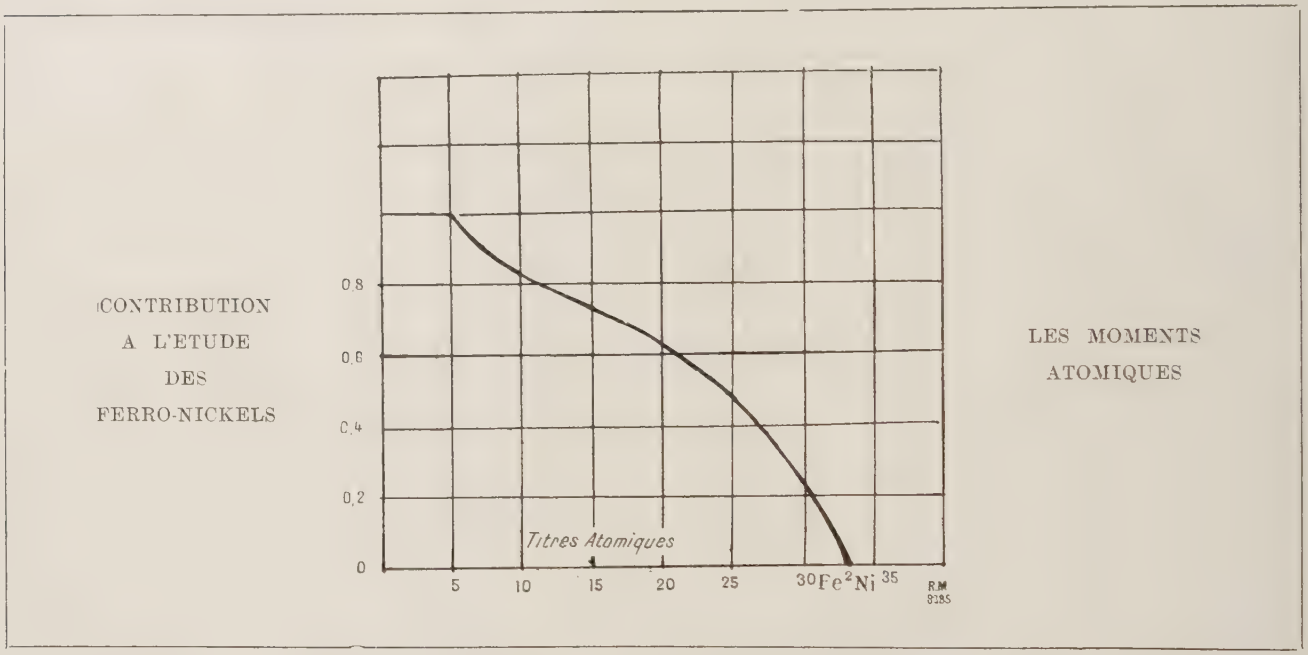


Fig. 38. — En ordonnées le rapport : $\frac{\text{masse } Fe^2\,Ni\ 12}{\text{masse totale } Fe^2\,Ni}$

paramagnétique, Fe^2Ni obéissant à la loi de Weiss, il est probable que la variété à 12 magnétons existe *seule* aux températures élevées. Elle se transforme dans un intervalle de températures d'autant plus étendu et d'autant plus bas dans l'échelle des températures, que la teneur en fer est plus grande. La transformation est totale au zéro absolu (et peut-être avant) pour Fe^2Ni pur ; elle n'est que partielle pour les alliages plus riches en fer ; elle est nulle si la teneur en fer est suffisante, ce qui arrive pour Ni = 6,5 %.

CHAPITRE V

Paramagnétisme.

§ 1. — Le paramagnétisme du nickel a été étudié par de nombreux auteurs et tout récemment par Weiss et Forrer (46) dans la région du point de Curie. En accord avec tous ces auteurs, j'ai retrouvé entre 450° C et 880° C une variation de $1/\chi$ conforme à la loi de Weiss, avec une constante de Curie égale à 0,00550. Le moment atomique est alors de 8 magnétons (7,99). Au delà de 880° C, il apparaît un changement dans la marche de $1/\chi$ qui semble s'effectuer maintenant suivant une nouvelle droite raccordée à la première par un arc de courbe. La constante de Curie serait (d'après mes mesures) 0,0068 et le moment atomique 8,90 magnétons. A vrai dire, je n'ai observé cette droite que sur un intervalle de 150° : une très faible courbure a pu m'échapper (fig. 39).

D'après les expériences de Renker (30), l'angle des deux droites diminue rapidement dès qu'on ajoute un peu de fer ; il est inappréciable pour 9 % de fer ; effectivement, je ne l'ai retrouvé dans aucun de mes ferronickels.

Entre la température de 480° C (environ) et le point de Curie existe, d'autre part, une région troublée dans laquelle le moment n'est pas proportionnel au champ (46) ; c'est à travers cette région que se fait, sans doute, le passage du nickel à 3 magnétons stable aux basses températures au nickel à 8 magnétons, stable de 480° à 880° C. Corrélativement, le point de Curie de la droite à 8 magnétons n'est pas confondu avec celui que fournit l'étude du ferromagnétisme.

§ 2. — La même région troublée, étendue sur un intervalle de 100° environ, se retrouve dans les ferronickels riches en nickel ; elle est particulièrement réduite dans l'alliage à 33 % de fer (Ni = 67) ; cependant le point de Curie de cet alliage obtenu par voie ferromagnétique n'est pas confondu avec

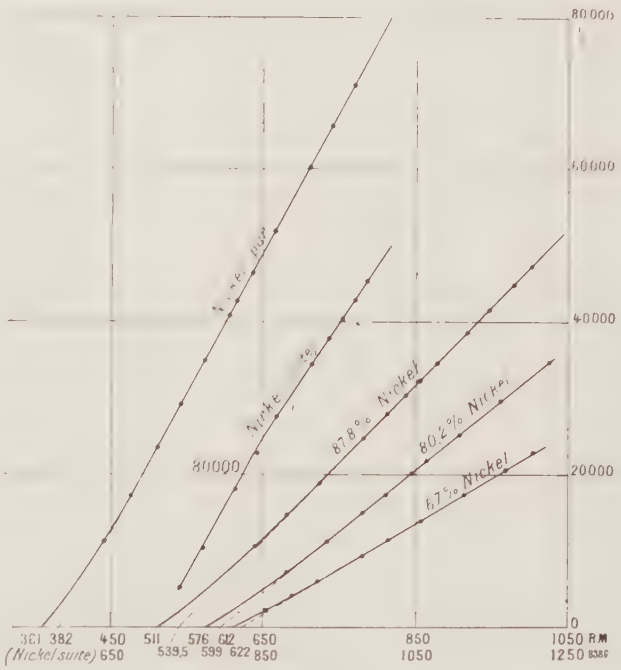


Fig. 39.

celui que donne l'extrapolation de la droite $\frac{1}{\chi}$.

En résumé, les ferronickels compris entre Ni = 100 et Ni = 41 (environ) ont des propriétés paramagnétiques simples. Au voisinage du point de Curie, il y a toujours une région troublée où s'effectue le passage du ferromagnétisme au paramagné-

tisme ; elle est peu étendue dans l'échelle des températures.

Puis commence un long intervalle où la loi de Weiss est vérifiée, intervalle où l'on peut définir une constante de Curie et un point de Curie caractéristiques d'un état bien déterminé de l'alliage. J'ai pu suivre de telles droites de Weiss entre 400° C et 1.200° C sans trouver aucune trace d'écart systématique. Les phénomènes étant pleinement réversibles, on peut dire que ces alliages présentent dans tout le domaine de températures accessible aux mesures (de 88° absolus à 1.500° absolus) une rare simplicité.

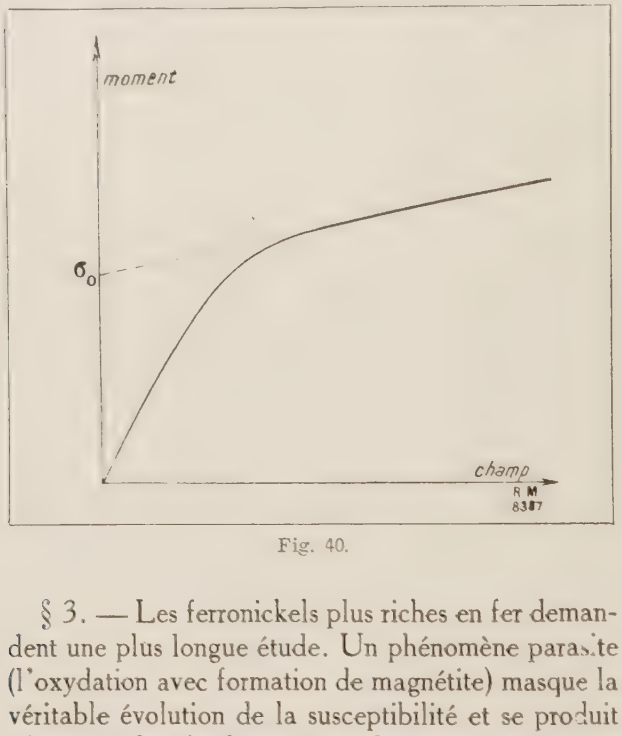


Fig. 40.

§ 3. — Les ferronickels plus riches en fer demandent une plus longue étude. Un phénomène parasite (l'oxydation avec formation de magnétite) masque la véritable évolution de la susceptibilité et se produit d'autant plus facilement que la teneur en fer est plus grande. Je décris d'abord ce que l'on observe couramment.

Soit, par exemple, l'alliage Ni=39 (fig. 41). Un ellipsoïde de cet alliage a été scellé dans un tube de quartz, la pression de l'air étant environ 1 mm. de mercure. A partir des hautes températures (1.200° C), on trouve d'abord au refroidissement une variation de $\frac{1}{\chi}$ conforme à la loi de Weiss ; l'état magnétique est celui du paramagnétisme ordinaire. Vers 600° C commence une anomalie singulière : le moment magnétique cesse d'être proportionnel au champ ; tout se passe comme si un ferromagnétisme très faible apparaissait et prenait une importance de plus en plus grande à mesure que se poursuit le refroidissement. Dans le champ fixe de 7.380 gauss qui a servi à tracer la droite $\frac{1}{\chi}$ (t), on obtient une courbe entièrement réversible raccordée à cette droite par un arc allongé et à laquelle on ne voit guère de signification simple. Enfin, on trouve un point de Curie à 367° C (chapitre III).

La figure (40) traduit la relation entre le champ et le moment magnétique dans la région d'anomalie. On reconnaît l'allure que donnerait la superposition d'une aimantation spontanée faible et d'une susceptibilité paramagnétique. Dans les champs faibles, en effet, le moment croît rapidement en fonction du champ, comme il arrive pour un corps ferromagnétique qui se sature ; dans les champs forts, au contraire, l'accroissement est faible, mais paraît proportionnel au champ. Entre H=5.000 gauss et H=11.000 (0 — 11.000 intervalle exploré) rien n'indique que le moment tende vers une limite.

L'aimantation spécifique due au ferromagnétisme est plusieurs centaines de fois plus petite que celle du fer à la température ordinaire ; la saturation serait pratiquement atteinte pour 4.000 gauss.

Les mêmes caractères se retrouvent dans tous les alliages compris entre 41,1 % et 31,9 %; dans tous les cas la droite s'incurve vers 600° C et prend la forme d'un S. Au delà, vers le fer, l'anomalie est plus compliquée, car elle devient irréversible.

Il ne semble pas que ces phénomènes aient déjà été étudiés. Weiss et Foëx d'une part, Renker de l'autre, ont expérimenté un alliage à 40 gr. % de nickel qui rentre par conséquent dans la présente catégorie ; la dépendance du champ n'est pas indiquée et on est très surpris de trouver entre les courbes de ces auteurs une différence d'allure considérable, si considérable même qu'on ne saurait y voir l'effet d'une erreur expérimentale. Honda et Ta-

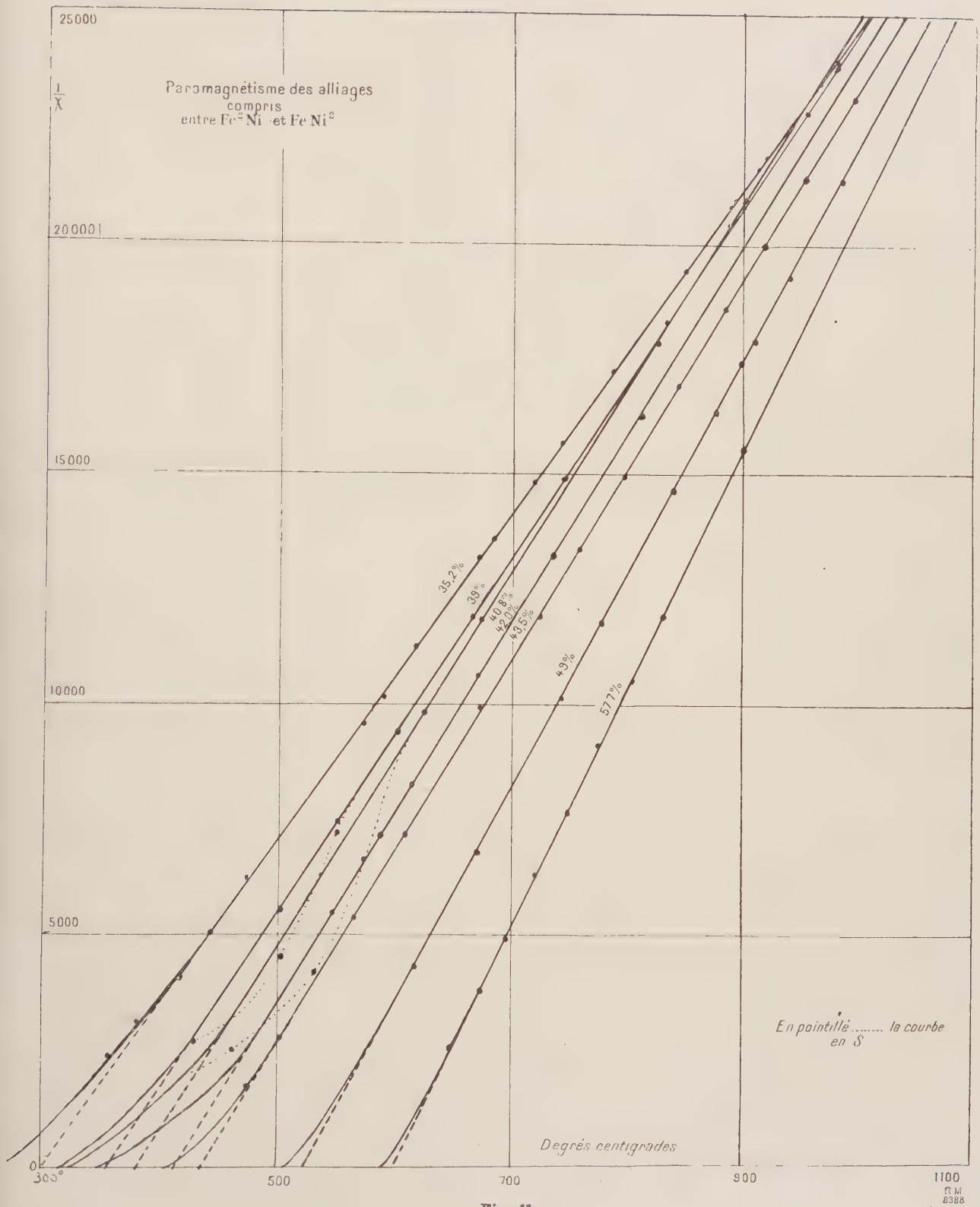

25000
1/χ
Paramagnétisme des alliages compris entre Fe² Ni et Fe Ni²
20000
15000
10000
5000
0
35,2%
39%
40,8%
42,0%
43,5%
49%
57,7%
En pointillé ..... la courbe en S
Degrés centigrades
300°
500
700
900
1100
G M 8388

Fig. 41.

kagi ont obtenu d'ailleurs la courbe en S et l'attribuent à la magnétite, sans donner de preuves.

Or, l'aimantation spontanée qui apparaît peut fort bien appartenir à la magnétite, puisque le point de Curie de cette substance est à 580° C. D'ailleurs, si l'on trace la courbe des variations de cette aimantation spontanée, en fonction de la température, on trouve bien qu'elle s'annule à 580° C. Or, si on retranche du moment magnétique (dont l'inverse est figuré par un point de la courbe en S) la valeur de l'aimantation spontanée, il reste le moment représentant l'aimantation paramagnétique. Qu'on calcule l'inverse de ce dernier moment et

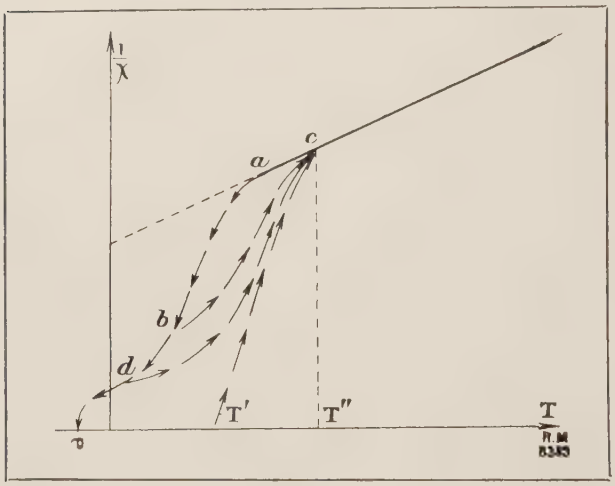


Fig. 42.

qu'on fasse cette opération pour quelques points de la courbe en S, on obtient de nouveaux points qui se placent à peu près sur le prolongement de la droite de Weiss.

L'aimantation spontanée appartient donc à une faible masse d'une substance étrangère à l'alliage, cette substance ayant d'ailleurs le même point de Curie que la magnétite.

§ 4. — Mais en répétant l'expérience avec soin, on constate que la couche de magnétite visible sur l'ellipsoïde n'a aucun rapport avec celle qui devrait exister pour expliquer l'anomalie. Dans une expérience, j'ai trouvé des valeurs de l'aimantation spontanée exigeant environ 1,5 centigramme de magnétite ; or, la masse visible n'excédait pas 0,3 milligramme. L'origine de l'anomalie resterait donc douteuse, s'il était impossible de supprimer la courbe en S. Mais j'ai pu atteindre ce résultat en utilisant un ellipsoïde qui provenait directement du culot et n'avait jamais été oxydé. Cet ellipsoïde a été scellé dans un tube de quartz rempli d'abord d'azote et ensuite vidé jusqu'à la pression de 1 mm. de mercure.

En opérant dans ces conditions sur l'alliage à 35,3 % Ni, j'ai obtenu la droite de Weiss depuis 1.200 C jusqu'au voisinage du point de Curie. L'anomalie *réversible paramagnétique* n'a donc aucune existence réelle ; c'est un phénomène étranger qu'il faut rattacher à la présence de magnétite. Les différences entre les courbes en S données par divers auteurs s'expliquent ainsi spontanément : les masses de magnétite étaient différentes.

§ 5. — Soit maintenant un alliage riche en fer (Ni = 20, par exemple, en général compris entre 0 et 32 % de nickel) ; supposons qu'on l'étudie en descendant l'échelle des températures à partir de 1.200 C. On trouve d'abord un domaine de paramagnétisme classique avec susceptibilité fonction de la température seule et obéissant à la loi de Weiss. Dans ce domaine, il existe pour l'alliage un état magnétique possédant un point de Curie et une constante de Curie C (fig. 42) absolument indépendants du champ magnétique employé pour exécuter l'expérience.

§ 6. — Au point *a* (fig. 42), dont la température est mal définie, commence une courbe *abd* qui ne peut être décrite que dans le sens descendant, par conséquent représentative de modifications irréversibles. Chaque point de la courbe ne peut être obtenu qu'après un séjour prolongé à la température correspondante : après deux heures, le moment magnétique change encore, bien que lentement ; on n'est jamais sûr d'avoir atteint l'équilibre. Et ceci ressemble à la transformation β—γ ou γ—β. Les courbes tracées dans les figures (42) et (43) ne représentent donc qu'un schéma ; d'ailleurs le moment magnétique dépend du champ en l'absence de magnétite, ce que l'on doit interpréter par la superposition d'une aimantation spontanée au paramagné-

tisme ordinaire. Par conséquent, un point d'une courbe ne représente pas l'inverse d'une susceptibilité ; en réalité les ordonnées sont proportionnelles à l'inverse du moment magnétique (voir fig. 44).

sus de *a*. On a tracé ainsi un cycle qui ne peut être parcouru que dans un sens. Ce cycle est plus ou moins grand suivant la plus basse température atteinte ; on peut, par exemple, aller jusqu'en *d* et

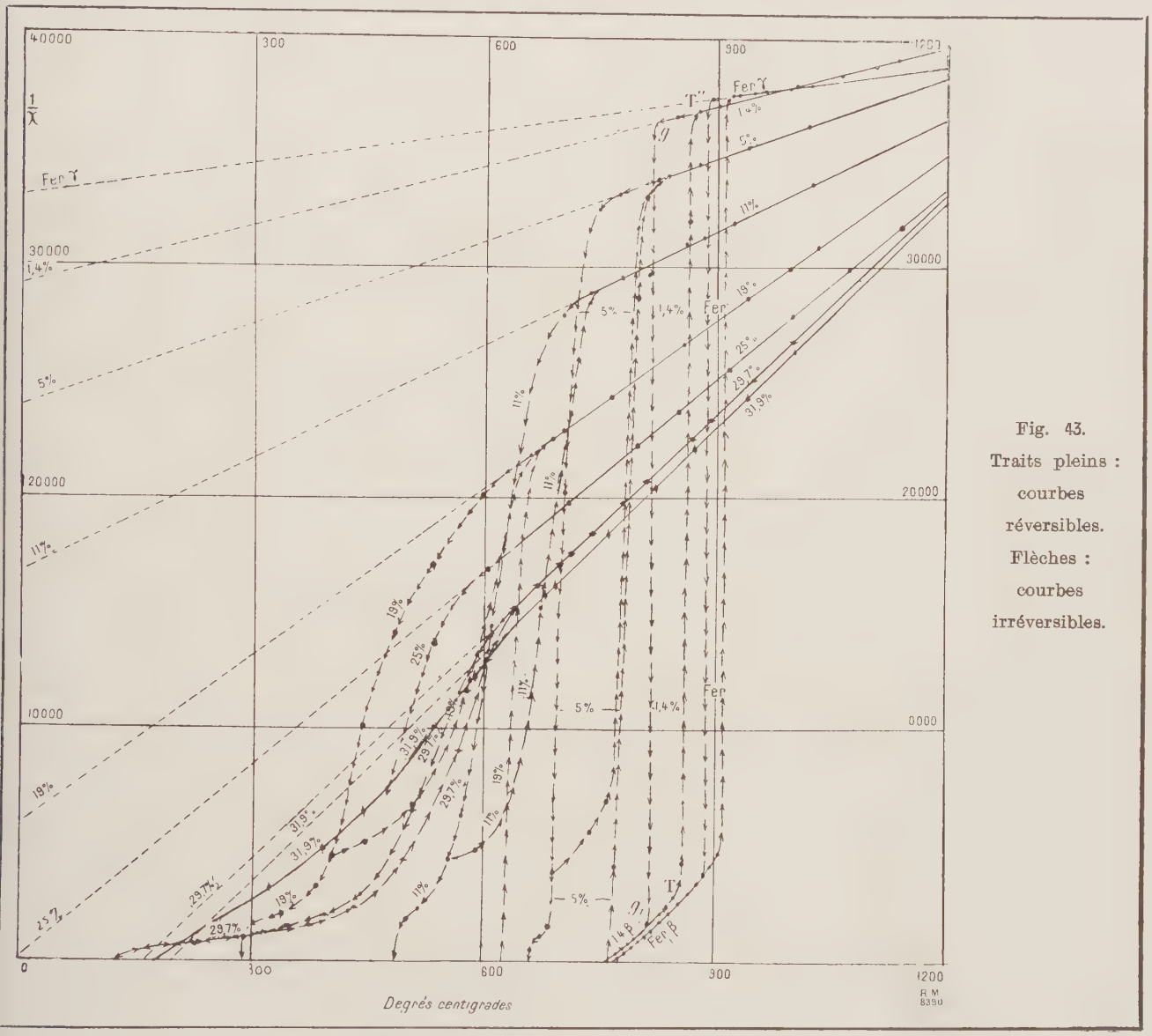


Fig. 43.
Traits pleins : courbes réversibles.
Flèches : courbes irréversibles.

§ 7. — On peut arrêter le refroidissement à la température du point *b* et commencer un chauffage extrêmement lent ; on décrit alors une courbe différente de la première et rejoignant la droite réversible au point *c*, peu éloigné de *a* et toujours au-dessus de *a*. On a tracé ainsi un cycle qui ne peut être parcouru que dans un sens. Ce cycle est plus ou moins grand suivant la plus basse température atteinte ; on peut, par exemple, aller jusqu'en *d* et chauffer très lentement : le nouveau cycle se ferme en *c* comme le précédent (ou tout au moins très près de *c*). Dans le cas de l'alliage 29,7 % Ni on trouve une courbe réversible au-dessous de la température de 320° C. Enfin, si l'on refroidit suffisamment

(jusqu'à τ, fig. 42), la transformation γ—β identifiée au chapitre III se produit et se représente sur le graphique par une droite verticale descendante. Cette transformation s'étant produite, il faut chauffer jusqu'à la température T' (voir ch. III) pour que

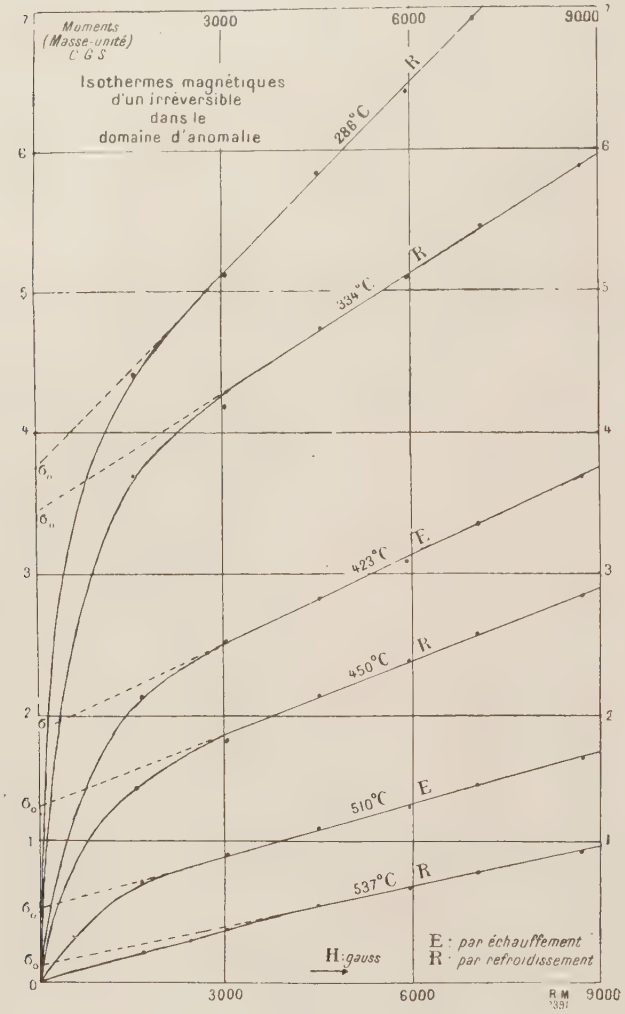


Fig. 44.

le point figuratif remonte rapidement, décrivant la branche T'c qui n'est pas verticale ; le cycle se ferme encore en c ou très près de c. C'est le plus grand cycle qui puisse être décrit. Nous reviendrons plus loin sur ces observations, car elles permettent d'identifier la cause qui produit l'anomalie irréversible.

§ 8. — Si l'alliage est de ceux qui possèdent un point de Curie θ plus élevé que le point τ, où commence la transformation γ—β (quatrième groupe du chap. III), on observe un grand cycle différent : figure (43), alliage à 29,7 % Ni. Le fragment de droite verticale descendante n'est plus visible, puisqu'un moment ferromagnétique existe dès la température θ et au-dessous de cette température.

§ 9. — Enfin, les alliages *très* voisins du fer (de 0 à 1,5 Ni) donnent un autre genre de cycle *irréversible :* le passage à l'état β s'effectue *au-dessus* du point de Curie relatif à cet état, si bien que l'on peut observer le paramagnétisme dans l'alliage contenant le fer à l'état β (fig. 43). On constate alors que l'inverse $\frac{1}{\chi}$ de la susceptibilité (dans l'état β) est représenté par une *courbe,* d'ailleurs réversible.

Dans le fer pur également, je n'ai pu trouver les régions β_1 et β_2, signalées par divers auteurs (1) : il m'a paru que le fer β n'obéissait pas à la loi de Weiss. La courbe ne serait-elle point simplement une région troublée analogue à celle qui existe dans les alliages près du point de Curie? Il y a lieu de faire encore une remarque sur le graphique de l'alliage à 1,4 %. Si on le compare à la figure (42), on trouve la droite de l'état γ ainsi que les transformations γ—β et β—γ (arc montant de la température T' à la température T''), mais sur cette courbe l'arc gg_1, qui joue le rôle de l'arc *abd* (fig. 42), correspond de toute évidence à la transformation γ—β. Le passage de l'état γ à l'état β se fait ici de la manière directe admise ordinairement ; au contraire on doit se demander quel phénomène l'arc *abd* représente dans les autres alliages.

§ 10. — En un point quelconque du cycle irréversible, le moment magnétique n'est pas proportionnel au champ. On ne peut faire intervenir la magnétite à cause du caractère irréversible des variations du moment en fonction de la température. Sur les courbes de la figure (44) qui sont relatives à l'alliage Ni = 29,7, on voit les deux régions dé-

(1) Weiss et Foëx, Renker, Bloch, Preuss. Par contre, Honda et Terry indiquent une courbe unique.

jà signalées : la courbe de saturation dans les champs faibles et ensuite l'aimantation paramagnétique. En prolongeant jusqu'à l'axe des moments la droite des champs forts, on obtient la valeur de l'aimantation spontanée σ_0. L'inclinaison de la droite donne la valeur de la susceptibilité magnétique de la substance. On peut donc suivre la marche de chacune de ces grandeurs en déterminant par l'expérience les courbes M (H) pour diverses températures. On trouve alors que σ_0 et χ augmentent à mesure que la température s'abaisse ; l'accroissement de χ est même plus rapide que ne le fait prévoir la loi de Weiss, si bien que l'anomalie magnétique n'est pas uniquement un effet de l'aimantation spontanée, mais encore la partie paramagnétique elle-même de la matière en expérience suit une marche anormale.

En particulier pour l'alliage 29,7 % spécialement étudié, les courbes M (H) sont analogues à celle de *l'aimantation à la température ordinaire* représentée dans la figure (31), chapitre IV. Les valeurs numériques ne sont pas les mêmes, mais c'est tout naturel et c'est d'ailleurs l'unique différence qui existe entre les deux figures. La valeur de χ augmente rapidement quand on refroidit et devient comparable à celle que j'ai trouvée à la température ordinaire.

Tout indique qu'il y a continuité entre l'état de choses observé à 200° C par exemple et l'état existant à la température ordinaire ; autrement dit, il y a continuité des phénomènes par dessus la température θ.

Pour ce même alliage (29,7 %), l'étude des variations de σ_0 et de χ a été faite ; ces variations sont représentées figure (45).

On y voit l'accroissement rapide de σ_0 dès que la température θ est dépassée. Or, cette température a été considérée au Ch. III comme le point de Curie de l'alliage dans l'état γ. On voit maintenant que la réalité est très compliquée et qu'il n'y a pas de transition brusque du paramagnétisme au ferromagnétisme.

Dans la figure (45) la partie *ba* de la courbe a été déterminée comme il vient d'être dit. La partie *bc* résulte de mesures ferromagnétiques effectuées à l'appareil de mesure des moments ferromagnétiques.

§ 11. *Points de Curie.*— Ils sont représentés dans la figure (46) ; ils se rangent sur des courbes qui suivent de très près celles que fournit l'étude par la voie ferromagnétique ; cependant, il n'y a jamais coïncidence entre les nombres donnés par les deux méthodes. Entre 35 % et 41 %, il semble exister une divergence particulière entre les courbes. Un point anguleux à l'abscisse Fe^2Ni est très probable.

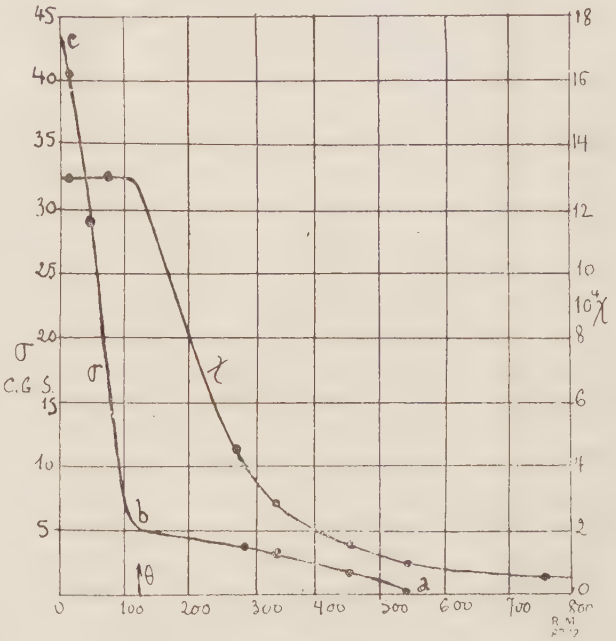


Fig. 45.

§ 12 *Constantes de Curie.* (Fig. 46). — Entre $FeNi^2$ et Ni la constante de Curie varie linéairement de la valeur 0,00550 à la valeur 0,0167. La combinaison $FeNi^2$ étant supposée à molécule rigide, l'application de la formule

$$\sigma_0^2 = 3\,R\,C_m$$

donne 23, 92 magnétons pour la molécule. Ce nombre est très voisin de 24 et il se trouve que ce dernier est divisible par 3. Au zéro absolu, on a trouvé 20 magnétons pour la molécule. Au contraire, la molécule étant supposée articulée, chaque atome possèderait 13,8 magnétons. L'écart avec le nombre entier est de 1/70 ; on ne saurait admettre qu'un pareil écart provînt d'une erreur expérimentale, car l'erreur relative sur Cm. ne dépasse certainement

Tableau des valeurs numériques observées.

Titre % gramme	Point de Curie (état β) Θ_β	Point de Curie (état γ) par le paramagnétisme. Θ_γ	Point de Curie (état γ) par le Ferromagnétisme θ_γ	Constante de Curie C
Fer (0 %)	771° C.	— 5500° C.		0,168
1,4	766	— 3380		0,116
5,05	752	— 2870		0,0872
11,3		— 1240		0,0615
15,9		— 646		0,0504
19,0		— 252		0,0423
25,2		— 12		0,0364
29,7		+ 162	+ 120° C.	0,0317
31,8		197	160	0,0304
35,3		299	261	0,02842
37,0		312	285	0,0280
39,0		355	317	0,0264
40,8		380	321	0,0250
42,0		410	346	0,0246
43,5		433	403	0,0244
49,6		522	506	0,0221
57,7		600	590	0,0196
67,0		622	612	0,01687
80,2		599	576	0,01225
87,7		539	511	0,00978
Nickel (100 %)		382,0	360	0,00550
40 (Hegg)		392		0,0255
60 (Hegg)		602		0,0187

pas 1/100 ; par suite, le nombre de magnétons est connu à 1/200 près. L'indication est donc nette en faveur d'une molécule rigide à 8 magnétons par atome.

Entre $FeNi^2$ et Fe^3Ni^2, la constante de Curie varie encore suivant une droite de la valeur 0,0167 à la valeur 0,0247. La molécule à 5 atomes est trop compliquée pour qu'il ne soit pas illusoire de tenter le calcul du nombre de magnétons.

Au delà de Fe^3Ni^2 la constante suit une variation rectiligne jusqu'à Fe^2Ni et un peu au delà.

La combinaison Fe^2Ni possède une constante de Curie C = 0,0285. La molécule rigide aurait 30,91 magnétons (nombre entier 31) tandis que la molécule articulée aurait 17,93 magnétons par atome (nombre entier 18). Le choix ne s'impose pas entre ces nombres qui sont — par hasard — également voisins de nombres entiers. Cependant, il n'est peut-être pas inutile de noter que l'étude ferromagnétique au zéro absolu donne 9 magnétons, en relation très simple avec le nombre 18.

Enfin, vers le fer, la constante de Curie croît de plus en plus vite le long d'une courbe. Pour le fer, la valeur numérique est mal connue car, d'une part, l'intervalle de température exploré est réduit et d'autre part, la droite du fer γ est quasi horizontale. On peut admettre la valeur 0,168.

§ 13. — Dans les régions de paramagnétisme simple les ferronickels forment des solutions solides dont les constituants doivent être recherchés parmi les combinaisons définies mises en évidence. Ce seront Ni et $Fe\,Ni^2$ entre l'alliage à 67 % de nickel et le nickel pur ; Fe^3Ni^2 et $FeNi^2$ entre 41 % et 67 %. Au delà, vers le fer, la constitution est incertaine. On doit penser toutefois, que Fe^2Ni est l'un des constituants entre le fer pur et l'alliage à 41,1 %. Il apparaît également que cette même combinaison ne se retrouve dans aucun alliage plus riche en nickel que 41,1 %.

§ 14. — Revenons maintenant au cycle irréversible de la figure (42). La branche T'C de ce cycle représente la fin de la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ qui paraissait terminée à la température T' d'après l'étude ferromagnétique. Il est évident que l'état γ pur n'existe que dans le domaine de la droite de Weiss et la méthode de mesure paramagnétique, beaucoup plus sensible que la ferromagnétique, nous montre que la transformation est terminée seulement à la température T'' du point C. L'écart (T'' — T') reste d'ailleurs toujours faible. Mais alors, que représente un arc irréversible tel que *dc* ? Cet arc rejoint lui aussi la droite de Weiss au point *c* et possède d'ailleurs sur une grande longueur une marche parallèle à T'*c*.

Un arc plus petit tel que *bc* possède les mêmes propriétés. Il est donc tout naturel de se demander si ces arcs n'ont pas la même origine que T'*c* et s'ils ne représentent pas une faible transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Dans ce cas, il faudrait que l'arc *abd* représentât le phénomène inverse et ce serait simplement la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ qui commencerait en *a* avec les propriétés irréversibles de l'alliage.

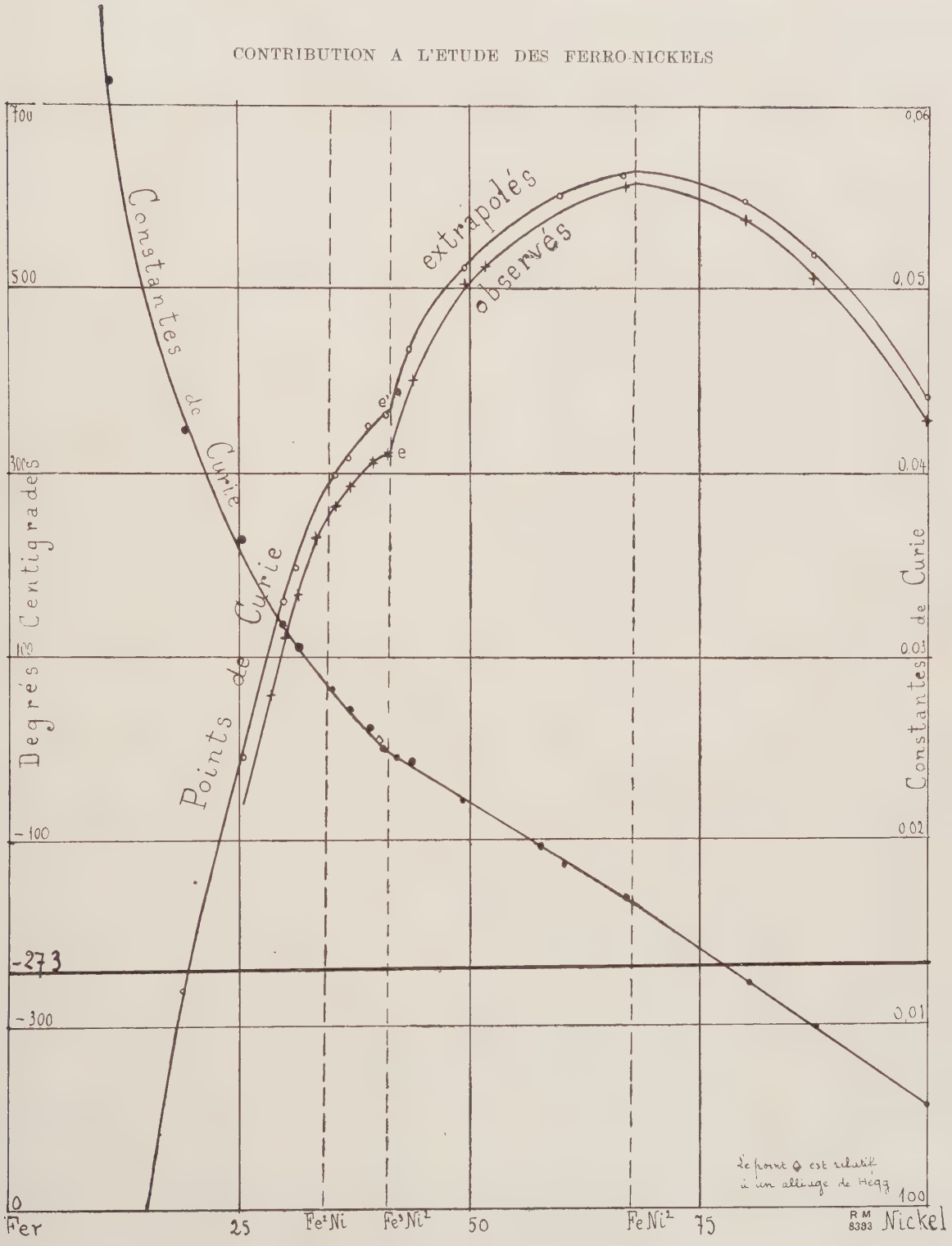

700
500
300
100
-100
-273
-300
0
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
Degrés Centigrades
Constantes de Curie
Constantes de Curie
Points de Curie
extrapolés
observés
e'
e
Le point Q est relatif à un alliage de Hegg
Fer
25
Fe³Ni
Fe³Ni²
50
FeNi²
75
100
Nickel
RM 8393

Fig. 46.

Mais le phénomène se produit (dans cette hypothèse) en affectant une faible quantité de matière et c'est ce qui explique qu'il ait passé jusqu'ici inaperçu du point de vue dilatométrique ou micrographique. La température s'abaissant, la transformation de plus en plus lente peut devenir insensible (comme dans Ni = 29,7 au-dessous de 300° C) puis brusquement au point τ (fig. 42) envahir toute la masse comme par un effet de déclanchement. L'analyse radiographique peut dans certains cas, contrôler la présente hypothèse. En effet, un alliage tel que 30 % Ni se trouve à la température ordinaire dans « l'état γ » (son point τ est vers -20° C). Mais il doit posséder un peu de fer α si l'idée que nous avons est juste et d'après la valeur de l'aimantation spontanée, on peut estimer cette quantité à la fraction 2 % de la masse totale.

Dans le cas où l'hypothèse ne serait pas vérifiée, il faudrait noter simplement que les phénomènes paramagnétiques irréversibles ressemblent beaucoup à ceux que provoque la transfomation $\beta \rightleftarrows \gamma$ et conclure avec Weiss et Foëx qu'ils représentent une transformation « comparable à $\beta \rightleftarrows \gamma$ ».

§ 15. *Comparaison avec les résultats antérieurement connus.* — Dans l'ensemble, les points expérimentaux de Weiss et Foëx coïncident avec les miens ; les nombres ont entre eux des écarts relatifs de l'ordre de 1 %, valeur qui est en accord avec la précision des résultats respectifs.

Mes points sont plus nombreux; il est possible que leur précision soit un peu supérieure. Mais le désaccord est formel au voisinage du nickel. La constante de Curie pour l'alliage Ni = 90 de Weiss et Foëx n'est pas aussi digne de confiance que les autres ainsi qu'on peut le constater sur la représentation graphique faite à partir des tableaux de valeurs numériques. On voit ainsi très bien que la région troublée au voisinage du point de Curie est responsable de ce désaccord.

Dans un autre ordre de faits, il faut noter dans mes résultats l'absence de ce « phénomène ψ » que Weiss et Foëx avaient rencontré dans les irréversibles vers 740° C. Ayant cherché vainement ce phénomène dans mes alliages, j'ai refait l'étude de l'alliage à 20 % utilisé par Weiss et Foëx et j'ai trouvé effectivement un décalage de la droite à la même température et dans le même sens que ces auteurs. A vrai dire, le «phénomène ψ » est actuellement un peu plus petit qu'en 1911. On ne saurait l'attribuer ni au fer ni au nickel ; il ne peut provenir que d'une impureté (1). La température où il se trouve n'est pas éloignée de celle où la cémentite se décompose.

Renker avait cru rencontrer, lui aussi, ce phénomène et il y voyait la transition entre deux états appelés par lui γ_1 et γ_2. Les résultats qui précèdent, beaucoup plus simples, ne s'accordent pas avec cette manière de voir ; ils établissent, au contraire, l'existence d'un état γ unique, caractérisé par l'obéissance rigoureuse à la loi de Weiss. Le pseudo-état γ_1 de Renker n'est pas autre chose que le *commencement* de l'anomalie irréversible.

En outre, les cycles observés ont, tous, l'allure d'un cycle d'hystérèse ordinaire sans que la branche montante traverse l'autre ; cela traduit simplement un retard dans la production d'une transformation. Je n'ai pas observé les formes compliquées dessinées par Renker.

D'ailleurs, les quatre « points de Curie » annoncés par Renker pour les états γ_1 et γ_2 se trouvent ramenés à un seul et il en est de même pour les constantes de Curie. Outre ces simplifications qui découlent immédiatement de l'expérience, quelques faits nouveaux se dégagent de la présente étude :

a) L'existence de la combinaison $FeNi^2$ au-dessus du Point de Curie ;

b) L'existence aux températures élevées de la combinaison Fe^3Ni^2 ;

c) La réversibilité à toute température des ferronickels plus riches en nickel que Fe^2Ni.

d) L'identification probable des phénomènes paramagnétiques irréversibles dans les ferronickels riches en fer, avec la transformation $\beta \rightleftarrows \gamma$.

(1) Les alliages utilisés en 1911 avaient été fondus par Hegg dans un four électrique à résistance de carbone et sous atmosphère d'azote.

CHAPITRE VI

Les transformations

§ 1. — On a identifié à la transformation β—γ du fer les phénomènes irréversibles que présentent dans le domaine ferromagnétique les alliages fer-nickel.

On se propose maintenant de voir si cette transformation dans les alliages peut s'accomplir à une température donnée ou s'il existe, au contraire, un intervalle de température à l'intérieur duquel elle s'effectue. Cette dernière alternative s'accorderait bien avec l'idée d'un phénomène affectant une solution solide (16 *bis*) mais assez mal avec l'irréversibilité.

Les faux équilibres sont considérés comme ne pouvant exister dans les gaz ni, sans doute, dans les liquides. Mais, ici, nous sommes en milieu solide et c'est une grande différence. Les phénomènes au sein d'un solide sont généralement plus lents ; la diffusion, en particulier, qui joue un grand rôle dans les réactions en milieu fluide existe à peine ici; il faut la juger grande quand elle produit des déplacements à la vitesse de 1 μ par heure. D'autre part, la vitesse d'une transformation en milieu solide n'est pas sujette à la catalyse puisqu'on ne peut introduire de catalyseur ; les très faibles vitesses ne peuvent être augmentées et passent inaperçues. La prudence stricte est de règle sur la question de savoir si, oui ou non, la transformation s'arrête à une température donnés ; en revanche, on peut donner des résultats pratiques s'appuyant sur des observations de plus d'une année.

§ 2. — Il est certain que, la température étant fixe, l'aimantation ne prend pas immédiatement sa valeur limite. Au cours de la transformation β-γ le spot de l'appareil de torsion se déplace de quelques centimètres pendant les premières minutes, mais avec une vitesse régulièrement décroissante ; il est généralement fixé après 5 minutes. Il faut attendre un peu plus longtemps pour la transformation γ-β qui s'effectue à des températures plus basses. C'est là un fait général : les phénomènes sont plus lents à froid.

Premier exemple. — L'alliage Ni=31,3 est transformé complètement dans l'air liquide en dix minutes ; il semble qu'un séjour d'une nuit n'augmente pas son aimantation. Un séjour de 14 heures dans l'hydrogène liquide ne produit pas de changement. Le même alliage est transformé partiellement dans la neige carbonique en quelque minutes ; un séjour d'une heure dans ce milieu n'accroît pas l'aimantation (précision de l'observation: 1/1000°).

Deuxième exemple. — L'alliage Ni = 27,2 plongé dans la neige carbonique se transforme pendant longtemps ; en 7 minutes, l'aimantation croît de 14 % de sa valeur initiale, tandis que pendant la première minute elle avait crû de 12 % ; pendant les deux minutes suivantes (8e et 9e minutes), l'accroissement est 1/300 ; pendant les quinze minutes suivantes : 1/300. Après un nouveau séjour de 25 minutes, aucune variation nouvelle n'a été constatée. Pour cet alliage, la transformation γ-β touche à sa fin à — 80° C et cela explique peut-être qu'une évolution soit encore visible après 20 minutes.

Un alliage voisin (Ni=28) pour lequel la transformation finit seulement à — 110° C a pris son état limite en 6 minutes dans la neige carbonique.

Troisième exemple. — Il existe, enfin, des alliages pour lesquels la transformation γ-β est commencée à la température ordinaire ; l'observation de ces alliages est donc facile et peut porter sur une longue durée. Le métal à 27,2 % de nickel a été

mis complètement dans l'état γ à 650° C. Il a été maintenu dans cet état à cette température pendant 24 heures ; il a été ensuite refroidi très lentement afin qu'il prenne son état d'équilibre (au moins physico-chimique) : le refroidissement a duré 24 heures. Ensuite, on l'a conservé dans un tube de verre au milieu d'une épaisse couche d'ouate, à côté d'un thermomètre à minima et on l'a soumis chaque mois à la mesure d'aimantation spécifique.

Pendant le premier mois, il y a une augmentation d'aimantation spécifique égale à 2/1000 en valeur relative. Cinq mois plus tard, l'aimantation s'est accrue à nouveau de 1/1000 ; enfin dans les six mois qui suivent aucun changement ne s'est manifesté.

L'évolution de l'alliage n'est donc pas arrêtée après quelques minutes comme on est tenté de le croire, mais elle continue avec une extrême lenteur. On n'a pas le droit de dire que l'alliage est en faux équilibre. Mais la petitesse des changements perceptibles autorise à considérer *pratiquement* la transformation comme étant terminée après quelques minutes et, dans ces conditions, il est légitime de tracer une courbe représentant la fraction transformée à chaque température.

Il y a lieu de remarquer que les observations qui précèdent ne mettent pas en cause le caractère irréversible de la transformation. Certains alliages — on l'a déjà dit — sont à la température ordinaire dans l'état γ et leur retard atteint alors 350° C. Il a été absolument impossible, à la température ordinaire, de mettre en évidence une transformation dans ces alliages ; la notion de « température où commence la transformation » répond à la réalité des faits observés.

§ 3. *Courbe de transformation.* — Soit un échantillon pour lequel la transformation γ-β n'est pas commencée à la température ordinaire (par exemple Ni = 30). Refroidissons à température assez basse pour que cette transformation s'accomplisse entièrement. L'alliage est devenu β. Son aimantation spécifique est σ à la température ordinaire. Chauffons-le maintenant à une certaine température t et laissons-le refroidir. Plusieurs cas sont possibles :

1° Ou bien la température t est inférieure à la température T où commence la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. On retrouve l'aimantation σ inchangée.

2° Ou bien la température t est comprise entre la température T où commence , et la température

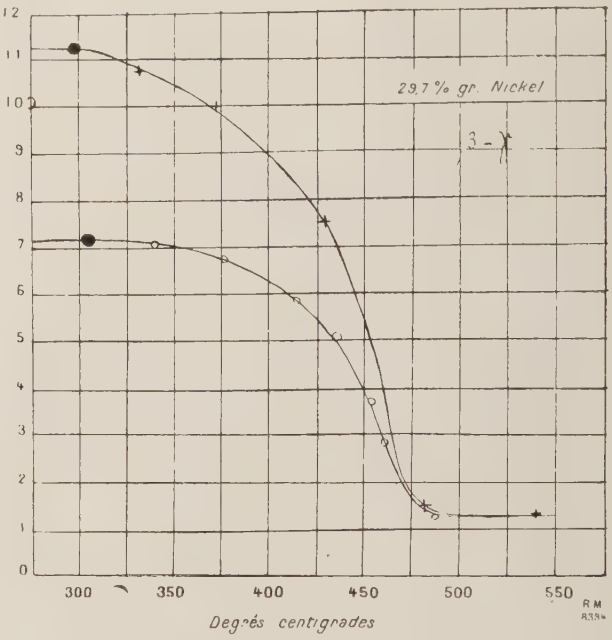


Fig. 47. — Transformation de l'alliage Ni=29,7 : β-γ. + Après refroidissement dans l'acier liquide (entièrement β). — o Après refroidissement dans la neige carbonique (entièrement β). Pour chaque point : l'abscisse représente la température à laquelle on chauffe ; l'ordonnée représente la valeur de l'aimantation mesurée à la température après séjour à la température représentée par l'abscisse.

T' où finit la transformation. On trouve une nouvelle aimantation σ_1 et la *diminution* σ-σ_1 est *proportionnelle à la masse de matière* transformée à la température t.

3° Ou bien $t > T'$ et l'aimantation à la température ordinaire est devenue $\sigma' < \sigma_1 < \sigma$. σ' est l'aimantation spécifique de l'alliage γ. Un nouvel échauffement à $t' > t$ conduit après refroidissement à une valeur σ' invariable. Tous les refroidissements doivent être suffisamment lents.

Le cas 2° présente un intérêt particulier.

La fraction x de matière transformée ($1 > x > 0$) est donnée par le rapport :

$$x = \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma - \sigma'}$$

En toute rigueur, la courbe x (t) n'a de sens physique simple que si les σ sont pris au zéro absolu, car il est probable que la loi d'aimantation en fonction de la température dépend de la fraction transformée. Mais il est également probable que les variations de cette loi sont faibles. D'ailleurs, la recherche du moment atomique exige, pour l'état γ, une lointaine extrapolation. Bref, la courbe x (t) obtenue à partir des mesures à la température ordinaire vaut bien celle que l'on pourrait attendre d'une extrapolation graphique incertaine.

La portion irréversible descendante de chaque cycle (cf. Ch III) ne donne pas exactement la courbe x (t) car l'aimantation à chaque température dépend de x et de l'agitation thermique à cette température. Or, la proximité du point de Curie peut donner une importance notable à ce dernier effet.

Les mesures ont été faites sur les alliages Ni=29,7 et Ni=31,3.

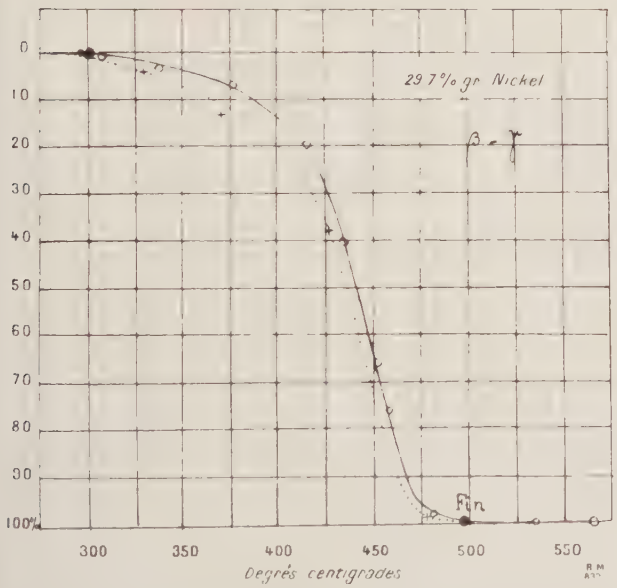


Fig. 48. — Courbe de transformation en %. — + L'alliage a été mis entièrement dans l'état β. o L'alliage a été mis partiellement dans l'état β (60 %).

J'ai chauffé plusieurs fois de suite un même échantillon à la même température t afin de voir encore si la transformation est bien limitée pratiquement.

Exemple. — Après un séjour de 8 minutes à 400° C, l'échantillon d'alliage Ni=31,3 (masse 0,3546 gr.) m'a donné les déviations suivantes au balistique : 135,2 ; 135,2 ; 135,2 ; 135,0 mm.

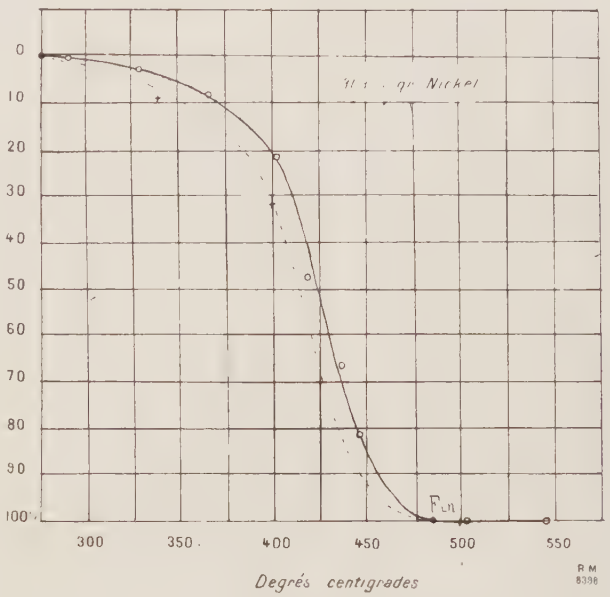


Fig. 49. — Courbe de transformation en %. — + L'alliage a été mis entièrement dans l'état β. o L'alliage a été mis partiellement (58 %) dans l'état β.

(Cet échantillon n'est pas l'ellipsoïde destiné aux mesures précises.)

Après un échauffement de 30 minutes à la même température, j'ai noté :

135,2 ; 135,1 ; 135,1, et j'ai conclu à l'arrêt pratique de la transformation. J'ai obtenu par cette méthode, une première fois la courbe x (t), le séjour à chaque température étant de 20 minutes et les métaux ayant été transformés *partiellement* à l'état β par un refroidissement préalable à — 79° C. La fraction x, dans ce cas, est naturellement rapportée à la masse de matière β existant initialement. La courbe a la même allure pour les deux alliages (fig. 48 et 49). Le phénomène ne commence pas et ne finit pas brusquement ; il est surtout intense dans la partie moyenne de l'intervalle TT'. On s'explique ainsi qu'il soit impossible de déceler nettement sur le cycle le point où la transformation commence :

il n'y a pas de point anguleux sur la courbe d'échauffement.

J'ai repris la même expérience quatre mois plus tard sur les mêmes alliages, mais ils étaient cette fois *complètement* dans l'état β à la suite d'un refroidissement dans l'air liquide. Le séjour à chaque température t a été tantôt de 15 minutes, tantôt de 50 minutes. La courbe x (t) ainsi tracée est un peu différente de la première ; la fraction transformée à chaque température est plus grande. Il faut donc admettre que la marche de la transformation β-γ dépend de l'état initial comme s'il y avait dans l'alliage des éléments sélectionnés. Cette conclusion concorde pleinement avec ce que nous avons vu (Ch. III) sur les températures T, θ et τ des petits cycles. Et tout cela manifeste les faibles hétérogénéités qui existent au sein de l'alliage.

Si la transformation γ-β a été incomplète, ce sont les éléments les plus riches en fer qui se sont transformés ; les plus riches en nickel étant restés dans l'état γ ne subiront pas de transformation β-γ au chauffage et leur absence du phénomène se traduira par une valeur plus petite de la fraction transformée à toute température. C'est ce qui arrive.

§ 4. *Transformation inverse.* — J'ai appliqué la même méthode à l'étude de la transformation inverse dans les mêmes alliages.

Partant d'un alliage γ on le transforme partiellement par des refroidissements successifs à diverses températures et on observe son aimantation après retour à la température ordinaire. Les courbes x (t) obtenues pour un même alliage en diverses séries d'expériences coïncident entre elles. Elles ressemblent à celles de la transformation β-γ. Celles qui se rapportent à un état initial intégralement « γ » sont légèrement décalées par rapport à celles pour lesquelles l'état initial était partiellement « γ ». A une température donnée la fraction transformée ($\gamma \rightarrow \beta$) est plus grande dans le premier cas que dans les autres. Et cela s'explique encore de la même façon que ci-dessus.

§ 5. — J'ai tenté de réduire l'irréversibilité. Dumas a annoncé que des actions mécaniques violentes disloquant la structure et amenant un écrouissage permettaient de réduire de plusieurs centaines de degrés l'hystérése thermique des aciers au nickel. Je n'avais pas les moyens de vérifier cette assertion, mais j'ai soumis des alliages convenablement choisis à de très nombreux chocs. La masse entière du métal vibrait fortement et on pouvait espérer que la transformation serait facilitée par les oscillations des divers éléments de structure. L'échantillon était soudé sur un petit bloc de laiton faisant office d'enclume et recevait les coups d'un marteau en acier mis en mouvement par une très grosse sonnerie électrique.

Un premier essai effectué sur le culot d'alliage Ni = 31,3 et destiné à l'examen micrographique a simplement montré un écrouissage local ; les nombreuses dendrites se sont fragmentées et répandues assez uniformément dans la masse mais aucun clivage n'apparaît.

Cet échantillon a reçu 7 millions de chocs environ.

Les deux autres essais étaient destinés à l'examen magnétique. Ils ont été effectués sur des baguettes cylindriques munies de deux sections planes parallèles entre elles et parallèles aux génératrices.

Par l'un de ces plans, l'échantillon est soudé sur l'enclume ; l'autre plan reçoit les coups de marteau.

Premier échantillon. — L'alliage à 29,7 % Ni est dans l'état γ à la température ordinaire ; son retard est de 510°. Il a reçu environ 12 millions de chocs en 10 jours. Son aimantation n'a pas varié ; la transformation ne s'est pas produite.

Deuxième échantillon. — L'alliage à 27 % Ni, est à la température ordinaire en pleine transformation. Il a reçu le même nombre de chocs dans les mêmes conditions que le précédent et, comme lui est resté invariable : la transformation commencée ne s'est pas poursuivie.

J'ai déjà dit qu'elle paraît se poursuivre avec une extrême lenteur ; la vibration de la masse entière ne l'a pas accélérée.

CHAPITRE VII

Cas d'un fer météorique

§ 1. — Je dois à la grande obligeance de M. G. Friedel, directeur de l'Institut de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Strasbourg, un échantillon de fer météorique particulièrement pur et bien caractéristique. Ce fer a été trouvé à Chinautla, en 1902 ; il possède la composition suivante :

Fer	89,99
Nickel	9,05
Sulfure de fer	0,443
Schreibersite	0,687
	100,170

Les impuretés, localisées en divers points de la masse, ne représentent que 1 % du poids total.

J'ai fait l'étude métallographique, puis l'étude magnétique de l'échantillon et je me suis efforcé d'en déduire sa constitution ainsi que ses rapports avec les alliages fer-nickel artificiels.

§ 2. — La photographie (fig. 50), représente la microstructure du métal en expérience. On y distingue une forte ségrégation en camacite et taenite, le mélange de ces deux phases formant la plessite. Des champs sombres de plessite aux contours réguliers occupent la plus grande surface ; ils sont entourés de filaments très fins de taenite brillante (car elle est peu attaquée par l'acide azotique) ; les parties les plus noires sont particulièrement riches en camacite (fortement attaquée par l'acide azotique) ; peut-être, même, représentent-elles de la camacite pure.

L'examen micrographique ne permet pas de dire si la ségrégation de la solution solide initiale a été complète et si le métal est vraiment dans son état d'équilibre structural. D'autre part, il ne semble pas prouvé que la plessite existe réellement ; on a voulu maintes fois depuis Reichenbach, y voir un eutectoïde de la camacite et de la taenite, sans pouvoir d'ailleurs établir sa composition. Bien plus : Cohen distingue dans sa Meteoriten-Kunde deux espèces de

Fig. 50. — Météorite Chinautla. G = 35.

plessite : « *Kamazitähnlicher Plessit* » et « *Taenitähnlicher Plessit* ».

Dans ces conditions, on a le droit de se demander si les régions du métal en voie de ségrégation (où, par conséquent, les éléments de camacite et les éléments de taenite sont particulièrement fins) ne sont pas précisément celles où nous croyons voir de la plessite.

§ 3. — Un ellipsoïde de « Chinautla » a été taillé aux dimensions habituelles et placé dans l'appareil de torsion en vue de l'étude thermo-magnétique. J'ai obtenu un cycle d'hystérèse thermique tout à fait comparable au cycle de l'alliage à 15 %

de nickel (fig. 20), mais avec des points T', τ et τ' différents.

$$T' = 755\ ^\circ C \qquad \tau = 597\ ^\circ C \qquad \tau' \text{ voisin de } 440\ ^\circ C$$

Or, on sait que la camacite est riche en fer et que la taenite contient environ 30 % de nickel. Par conséquent, si la taenite est un alliage irréversible, ses points de transformation doivent être beaucoup plus bas que ceux de la camacite ; en particulier, le point τ pour la taenite est certainement inférieur à la température ordinaire, tandis que le point T' ne doit pas atteindre 600° C. Par suite, les températures relevées ci-dessus sont caractéristiques de la camacite.

La taenite serait-donc inaccessible à cette méthode d'examen ? Certes, on pourra contrôler sa présence et vérifier l'existence d'une transformation $\beta \rightarrow \gamma$ en mesurant le moment atomique avant et après l'échauffement ; mais en outre, il semble *a priori* que l'on devrait apercevoir son point T' dans l'état β et son point de Curie dans l'état γ. D'après ce que l'on sait des points T' des alliages voisins de Fe^2Ni, on devrait voir sur la partie *réversible* de la courbe d'échauffement un point anguleux faible-mesures d'où il résulte que $I_2 = 0{,}61\ I_1$ à 15° C, L'expérience a été faite plusieurs fois avec le plus grand soin ; il n'y a pas de point anguleux.

Or, l'appareil de torsion est soumis à un couple proportionnel à $(m\ I_1 + n\ I_2)^2$, m et n étant des coefficients proportionnels aux volumes des phases, I_1 et I_2 étant les intensités d'aimantation respectives de ces phases. D'autre part, on trouvera plus loin des mesures d'où il résulte que $I_2 = 0{,}61\ I_1$ à 15° C, tandis que $m = 0{,}95$ et $n = 0{,}05$ (environ). Par suite

$$\frac{n\ I_2}{m\ I_1} = 0{,}03$$

La taenite aimantée à 15° produit donc un couple qui n'est que 6/100 de celui que produit la camacite. Et comme nous savons d'autre part, que le point T' n'est pas net dans les alliages voisins de Fe^2Ni et que l'aimantation diminue selon un taux élevé dès la température ordinaire, on s'explique que le point T' de la taenite dans la météorite ait fort bien pu passer inaperçu. Peut-être le verrait-on dans un autre fer météorique pur et plus riche en nickel ? Je n'ai pu trouver de pareil fer.

§ 4. — L'ellipsoïde avait été étudié avant l'échauffement au point de vue de l'aimantation à saturation. Il n'avait alors subi aucune espèce de traitement ; il était à l'état naturel. Or, le refroidissement dans l'air liquide n'a pas modifié son aimantation à saturation : ceci prouve que la taenite de l'alliage était dans son état le plus magnétique (β) et qu'elle n'avait pas été chauffée jusqu'au point de transformation T' au cours de la chute à travers l'atmosphère terrestre. Ceci vérifie également que la météorite avait été refroidie au-dessous de la température de l'air liquide avant sa chute.

Dans cet état :

$$\sigma_{14^\circ C} = 213.4 \qquad \sigma_{-79^\circ C} = 218{,}5 \qquad \sigma_{-188^\circ C} = 220{,}9$$

et $\sigma_0 = 221{,}2$. Le ferronickel de même composition donne $\sigma_0 = 224{,}1$ (Je n'ai pas tenu compte des impuretés).

Après l'exécution du cycle thermique, l'aimantation spécifique a diminué; on trouve $\sigma'_{14^\circ C} = 210{,}1$. Or, la camacite est depuis longtemps déjà revenue à son état initial ; pour elle $\tau' = 440^\circ$ C. Donc, la différence $\sigma_{14^\circ C} - \sigma'_{14^\circ C} = \Delta\sigma = 3{,}3$ représente la transformation de la taenite qui, de l'état β est passée à l'état γ. Et nous possédons maintenant la preuve formelle que la taenite est une phase de composition identique à un ferronickel irréversible ; en particulier nous sommes assurés que la taenite n'est pas simplement la combinaison Fe^2Ni, ainsi qu'on pourrait être tenté de le croire.

Après refroidissement à —79° C, on trouve à la température ordinaire : $\sigma_1 = 211{,}2$. Le point τ de la taenite est donc supérieur à —79° C.

Après refroidissement à — 188° C pendant 1 heure, on trouve à la température ordinaire : $\sigma_2 = \sigma = 213.4$.

§ 5. *Composition de la taenite.* — De très nombreuses analyses ont été faites en vue de déterminer la composition de la taenite. Qu'il suffise de citer, entre autres, celles de Reichenbach, Meunier, Davidson, Smith, Weinschenck, Cohen, Berzelius.

La méthode consiste en général à faire l'attaque

de la météorite par l'acide azotique étendu qui dissout d'abord la camacite et laisse des lamelles de de taenite. Malheureusement, la taenite elle-même est souvent attaquée avant la dissolution complète de la camacite, ce qui rend incertaine la nature du résidu. Les résultats oscillent entre 13,02 % Ni (Reichenbach), 14,0 (Meunier) et 35,53. Berzelius trouve 34,00 % Ni ; beaucoup d'auteurs ont trouvé une composition voisine de 30 % ; et on admet assez généralement le nombre 33 %.

Les valeurs σ, σ', σ_1, σ_2, trouvées pour l'aimantation spécifique après divers traitements, nous permettent facilement de déterminer à notre tour la composition de la taenite. Il suffit de former le rapport :

$$\rho = \frac{\sigma_1 - \sigma'}{\sigma_2 - \sigma'} = \frac{1,1}{3,3} = \frac{1}{3}$$

Le nombre ρ n'est pas autre chose que le rapport des masses de taenite qui subissent la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ respectivement, par un refroidissement jusqu'à la température de la neige carbonique et jusqu'à celle de l'air liquide. Rien de plus facile que de déterminer l'alliage artificiel qui possède le même rapport. On trouve 32,8 % Ni par interpolation graphique effectuée sur la courbe $\frac{1}{\rho}$ en fonction du titre. Voilà donc la composition de la taenite.

La précision est considérable : pour l'alliage 29,7 % Ni, on a :

$$\frac{1}{\rho} = 1,38$$

Pour l'alliage 31,9 % Ni :

$$\frac{1}{\rho} = 1,88$$

Pour la taenite :

$$\frac{1}{\rho} = 3$$

Pour l'alliage 33,3 % Ni :

$$\frac{1}{\rho} = 120$$

L'introduction du rapport ρ présente le double avantage d'éliminer les erreurs qui pourraient provenir des impuretés ou d'une ségrégation incomplète. Cependant la considération de ce rapport n'est pas indispensable pour le but proposé ; une autre méthode est possible. En partant, par exemple, de la valeur absolue $\Delta\sigma = 3,3$ C. G. S., qui représente la variation d'aimantation spécifique accompagnant la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ dans la taenite, on peut déterminer la composition de cette phase. Il suffit de faire la comparaison avec les variations correspondantes qui ont été mesurées pour les alliages artificiels et d'admettre une certaine valeur pour la composition de la camacite, par exemple, 6,8 % Ni.

Si la taenite contient x % grammes de nickel, on peut trouver le poids de taenite qui existe dans un gr. de météorite et la variation d'aimantation $\Delta\sigma$ correspondante. Mais ceci suppose d'une part, que la météorite est complètement ségrégée et, d'autre part, qu'elle est pure. Or, la première condition est invérifiable ; la seconde, en revanche, est réalisée d'une façon convenable.

§ 6. *Composition de la camacite.* — Ce dernier raisonnement peut être retourné et la composition de la taenite ayant été déterminée (32,8 % Ni) on peut en déduire celle de la camacite.

D'après la variation d'aimantation $\Delta\sigma = 3,3$ et sachant que par unité de masse de l'alliage à 32 gr. 8% de nickel, la variation est égale à 64, on déduit la masse m de taenite par gramme du fer météorique : $m = 0$ gr. 0516. Et, *si l'on suppose que la ségrégation est complète,* la composition de la camacite est facilement fixée. Cette phase contiendrait 7,7% gr. de nickel (d'après ce raisonnement et cette hypothèse). Or, ce nombre est un peu fort.

Nous avons, en effet, d'autres moyens pour déterminer la composition de la camacite. L'examen du cycle thermomagnétique nous donne les points T' et τ de la camacite. Or, un point T' se rencontre à la même température (d'après le diagramme) dans l'alliage artificiel à 6,9 % ; un point τ dans l'alliage à 7,1 %

La composition véritable se trouve sans doute entre ces limites. Le calcul qui repose sur la masse et le titre de la taenite manque évidemment de précision. Mais il y a toute de même lieu de noter qu'une

ségrégation incomplète du fer météorique conduirait précisément à une teneur en nickel trop forte. En admettant par exemple que la ségrégation n'est que partielle et effectuée dans la proportion de 70 % et que l'alliage non ségrégé possède la composition globale, on retrouve le nombre 7,1.

§ 7. — Sur le graphique des moments atomiques dessiné au chapitre IV, traçons une ligne droite du point qui représente l'alliage de même composition que la camacite au point qui représente l'alliage de même composition que la taenite. Sans doute, les deux phases ne diffèrent pas des alliages artificiels correspondants puisqu'en dehors de l'intervalle limité par elles les fers météoriques sont — comme les ferronickels artificiels — à une seule phase.

Effectivement, la droite tracée passe très près du point représentatif de la météorite ; à l'abscisse 9,05, l'ordonnée de la droite est 221,7, tandis que l'ordonnée de la météorite est 222,1. La coïncidence est donc aussi bonne que possible. On a même le droit de se demander si le hasard n'intervient pas à cette occasion. Deux causes opposées sont susceptibles d'agir : la présence des impuretés a pour effet de diminuer σ_0, tandis qu'une ségrégation incomplète augmenterait σ_0, la partie non ségrégée devant se comporter comme un ferronickel artificiel.

Quoiqu'il en soit, la météorite se conduit bien au point de vue magnétique comme un mélange de deux phases : on vérifie encore que la variation de σ sous l'action de la température (par exemple entre 0° C et —79° C) est bien celle que l'on pourrait attendre d'un mélange camacite-taenite.

§ 8. — Les alliages artificiels — on l'a vu — ne suivent pas la règle des mélanges ; cependant, les solutions solides en général se conduisent, elles aussi, comme des mélanges au point de vue de l'aimantation spécifique. Il faut donc admettre de toute nécessité qu'il y a entre les météorites et les ferronickels que nous produisons autre chose qu'une différence de structure micrographique ; il y a une différence d'état physico-chimique.

Et cette différence d'état physicochimique s'est produite au cours du refroidissement ; elle a été accompagnée sans doute de la différence de structure. On peut montrer, en effet, qu'il y a identité aux températures élevées entre les météorites et les ferronickels. Par un recuit de plusieurs heures à 1.000° C Fraenkel et Tammann (11) ont pu faire disparaître les deux phases camacite et taenite et reproduire la structure artificielle. Le refroidissement de la météorite ainsi chauffée s'est effectué dans les mêmes conditions que celui des alliages que nous préparons et la ségrégation ne s'est pas produite. A 1.000°, l'identité de structure micrographique est donc établie ; la différence des structures se produit donc au refroidissement.

Mais l'aimantation spécifique σ est également sensible à un tel recuit, ainsi que je l'ai constaté. Après un séjour de 15 heures à 1.000° C. elle est devenue égale à 223,9 ; et s'est maintenue à cette valeur malgré un nouveau séjour de 7 heures à cette température.

Or, on sait que l'aimantation spécifique de l'alliage artificiel à 9,05 % de nickel est : $\sigma = 224,1$; on peut dire par conséquent que la météorite ainsi recuite est absolument identique aux ferronickels ordinaires. Et, il faut chercher dans les conditions du refroidissement de la météorite l'origine de sa structure particulière. Elle s'est refroidie avec une grande lenteur, elle présente donc très probablement l'état stable aux températures peu élevées ; nos ferronickels, au contraire, sont dans un état réellement instable, mais maintenu indéfiniment grâce à l'exceptionnelle faiblesse de la diffusion et aux résistances d'origine inconnue que l'on désigne sous le nom de « frottement interne» .

Voici une dernière expérience qui apporte un nouvel appui à cette manière de voir. La météorite recuite à 1.000°C. et ramenée à la température ordinaire en quelques minutes possède (on vient de le dire) la même aimantation à saturation que les ferronickels artificiels. Mais si on la chauffe à nouveau à 900° et qu'on lui fasse subir un refroidissement régulier de 900° C à 50° C en 21 jours elle reprend son aimantation première ; la taenite reprend son son individualité et existe alors dans l'état γ : on trouve : $\sigma = 210,3$.

CONCLUSIONS

L'étude magnétique exposée dans les pages qui précèdent nous invite (semble-t-il) à diverses conclusions.

§ 1. — La distinction des ferronickels en *réversibles* et *irréversibles* s'impose ; la limite des deux classes est représentée par l'alliage de titre 34,4 % Ni. Les alliages plus riches en nickel que cette limite sont complètement réversibles, quelle que soit la température ; les autres sont irréversibles au dessous d'une température variable avec le titre et qui représente probablement le commencement de transformation allotropique $\beta \rightleftarrows \gamma$ des ferronickels.

Les propriétés magnétiques varient d'une façon continue du fer au nickel, mais le taux de variation présente trois discontinuités : ce sont les points anguleux visibles sur la courbe des moments atomiques, sur celle des constantes de Curie, sur celles des points de Curie. Il se trouve que les titres correspondants peuvent être représentés par une formule simple ce qui suggère l'idée de combinaisons définies existant au sein du métal : Fe^2Ni, Fe^3Ni^2, $FeNi^2$. L'ignorance est complète au sujet de ces combinaisons. On ne sait à quelle particularité de structure rattacher leur existence, mais on retrouve en elle des caractères fréquents. Deux d'entre elles passent inaperçues du point de vue des autres propriétés physiques.

Les moments atomiques des combinaisons ainsi révélées satisfont à la loi des nombres entiers de magnétons ; il est probable que la troisième possède 20 magnétons par molécule.

§ 2. *La structure aux basses températures.* — Les ferronickels réversibles forment au zéro absolu et aux basses températures trois séries de solutions solides contenant respectivement comme constituants le nickel et $FeNi^2$, $FeNi^2$ et Fe^3Ni^2, Fe^3Ni^2 et Fe^2Ni.

Les irréversibles sont l'objet d'une incertitude. Leur état β stable est selon toute vraisemblance celui des fers météoriques nickelés ; cet état est à deux phases : camacite et taenite. Au cours des millénaires le refroidissement des objets célestes d'où nous viennent les météorites s'est effectué avec une lenteur suffisante pour que les phases stables soient ségrégées, la présence d'impuretés pouvant d'ailleurs favoriser le phénomène ; dans le temps restreint dont nous disposons au laboratoire, il n'en est pas de même et la ségrégation ne se produit pas. Nous croirions donc que l'état d'équilibre est une solution solide, si nous n'avions pas le témoignage des météorites.

Mais l'examen magnétique atteste quelque chose de plus. La ségrégation accompagne une transformation d'ordre physico-chimique dont la nature est incertaine bien qu'on puisse la rattacher à la combinaison Fe^2Ni. Quand on chauffe suffisamment une météorite, on produit à la fois la dissolution des deux phases en une seule et la transformation physico-chimique. Quand on refroidit avec une lenteur suffisante une météorite que l'on a fait sortir au préalable de son état d'équilibre physicochimique, on la voit revenir à cet état d'équilibre.

Je fais l'hypothèse que les irréversibles contiennent aux basses températures trois constituants qui sont le fer α, Fe^2Ni à 9 magnétons et Fe^2Ni à 12 magnétons et je rappelle que Chevenard a déjà admis l'idée de deux variétés de la combinaison Fe^2Ni. Les déplacements d'équilibre entre ces deux variétés pourraient rendre compte de la loi bizarre d'aimantation en fonction de la température.

§ 3. *La structure aux températures élevées.* — Aux températures élevées (900° et au-dessus) tous les ferronickels à l'état stable sont des solutions solides dont les constituants peuvent être recherchés sur la courbe des constantes de Curie. Entre le fer γ et Fe^2Ni, l'interprétation est encore incertaine car on n'est pas accoutumé à une variation curviligne des constantes de Curie dans les solutions solides. Le point anguleux pour le titre 34,4 % n'est pas net. Nous croyons cependant à l'existence de Fe^2Ni aux hautes températures, car la courbe des points de Curie l'indique. Les combinaisons Fe^3Ni^2, $FeNi^2$ existent également. Cette dernière est longtemps passée inaperçue ; pour la reconnaître, il faut que la précision sur les constantes de Curie atteigne au moins 1 %.

§ 4. *Changement de structure dans les irréversibles.* — Les phénomènes irréversibles du ferromagnétisme et ceux du paramagnétisme ne sont pas indépendants les uns des autres ; au contraire, ils se succèdent sans interruption et traduisent la même modification profonde de l'alliage. Les uns et les autres accompagnent sans doute la transformation $\beta \rightleftarrows \gamma$ du fer. Quand on chauffe, cette transformation apparaît dans la grande majorité des cas au-dessous du point de Curie et on suit ses progrès par l'étude ferromagnétique. L'aimantation spécifique diminue rapidement et devient inaccessible à la mesure au-dessus du point T'. A cette température, la transformation n'est cependant pas terminée et on la retrouve par l'étude paramagnétique dans un intervalle de 20 à 80° au-dessus du point T'.

Au refroidissement, la transformation inverse commence avec un léger retard et se produit assez faiblement pour que les méthodes ferromagnétiques ne signalent rien, puis à la température appelée τ, le phénomène s'accélère et l'aimantation devient sensible. On a pu croire que la transformation allotropique $\gamma \rightarrow \beta$ commençait alors, mais la discussion faite au Ch. V montre qu'il n'en est rien. La transformation $\gamma \rightarrow \beta$ commence à la température où la variation $\frac{1}{\chi}$ cesse d'être linéaire ; cette température est parfois supérieure à τ de plusieurs centaines de degrés. L'irréversibilité maintes fois signalée subsiste, mais le retard thermique pour le commencement du phénomène est faible ; c'est seulement en apparence qu'il paraissait énorme, les méthodes employées manquant de sensibilité.

En somme tout cela est moins compliqué qu'on ne le croyait et il apparaît que la réduction à un seul phénomène de toutes les irréversibilités simplifie dans une large mesure la description des propriétés magnétiques des ferronickels.

§ 4. — *La transformation allotropique.* — Elle nous paraît irréversible, du moins dans la mesure des moyens employés ; il nous a été impossible de modifier la température τ.

D'autre part, elle se produit entre deux températures limites, variables avec l'alliage et n'est pas instantanée. Pratiquement, elle s'arrête lorsqu'une fraction x de substance a subi la transformation, mais en toute rigueur on ne peut dire si l'arrêt est véritable.

Après des semaines et même des mois, on peut déceler une évolution très faible ; il est certain que la vitesse de transformation ne cesse pas de diminuer ; on ne sait si elle finit par s'annuler.

En dehors des températures entre lesquelles se produit manifestement la transformation, aucune expérience n'a pu déceler une évolution, si faible soit-elle. Rien ne permet donc de penser dans l'état actuel de nos connaissances que les millénaires peuvent remplacer un refroidissement convenable (en particulier pour la taenite).

§ 5. — Au point de vue du magnétisme en général, quelques faits sont à signaler :

1° Le caractère général de la loi de Weiss qui est très bien vérifiée pour tous les ferronickels dans de larges intervalles de températures. Cette vérification n'est pas sans intérêt : d'une part, la loi avait été mise en doute par Honda et Takagi ; d'autre part, elle se présente comme une conséquence directe de l'hypothèse du champ moléculaire.

2° L'écart systématique observé *sans exception* entre le point de Curie obtenu par voie ferromagnétique est celui qui résulte de l'extrapolation de la droite de Weiss. Cet écart dont la cause est sans doute la variation continue du moment atomique serait une propriété générale des matières ferromagnétiques.

Résumé

Au cours de ces recherches :

1° J'ai mis au point :

Une méthode précise pour la mesure relative de l'aimantation spécifique à saturation à la température ordinaire et aux températures plus basses ;

Un appareil simple donnant rapidement le point de Curie d'une substance quelconque ainsi que l'allure des variations de l'intensité d'aimantation en fonction de la température.

2° J'ai établi le diagramme thermomagnétique des ferronickels ainsi que les diverses espèces de

cycles réels, indiqué la limite commune aux alliages irréversibles et réversibles, montré en même temps les faibles hétérogénéités des alliages et donné une idée de leur grandeur.

3° Une étude micrographique a été faite en s'inspirant des indications du diagramme.

Exemples de saturations (état β)

Champ réellement agissant : H	$\frac{10^4}{H}$	Déviation en m/m (toutes corrections faites)
Alliage : 11,3 % Ni ; température : + 15° 5		
3490 Gauss	2,86	305,08
2295	4,36	304,6
1560	6,40	303,82
1392	7,18	303,56
1035	9,66	302,6
855	11,7	302,0
690	14,5	300,65
Même alliage ; température : — 79°.		
3440	2,90	311,23
2245	4,45	310,60
1850	5,40	310,27
1515	6,60	309,62
1350	7,40	309,24
1175	8,50	308,78
995	10,05	308,15
820	12,20	307,28
Alliage : 19,0 % Ni ; température : — 79°.		
3460	2,88	299,02
2260	4,42	298,7
1860	5,37	298,46
1523	6,56	297,95
1355	7,38	297,62
1180	8,47	297,3
1005	9,95	296,9
830	12,05	296,05
Alliage : 33,3 % Ni ; température : — 79°.		
3940	2,54	314,5
2750	3,64	313,61
2020	4,95	312,64
1675	5,96	312,07
1493	6,69	311,77
1315	7,60	310,94
1145	8,73	309,81
Alliage : 49,6 % Ni ; température : — 79°.		
4140	2,41	274,6
2940	3,40	274,55
1565	6,38	274,14
1300	7,68	274,12
915	10,9	273,85
750	13,3	273,27
570	17,55	272,28
390	25,6	270,18
240	41,7	263,97
Alliage ; 67,0 % Ni ; température : + 15°.		
4390	2,28	292,56
3192	3,13	292,22
2455	4,07	292,07
1735	5,76	292,05
1166	8,57	291,88
810	12,35	291,44
615	16,25	290,95

4° J'ai mesuré les moments atomiques, établi les lois d'approche à la saturation et mis en évidence trois combinaisons définies. L'une de ces combinaisons (Fe^3Ni^2) n'était pas encore soupçonnée ; une autre ($FeNi^2$) était incertaine.

J'ai pu mettre en évidence un genre nouveau de ferromagnétisme : celui des alliages γ.

5° Une loi parabolique de variation de l'aimantation spécifique au voisinage du zéro absolu a été indiquée. Cette loi systématise les extrapolations.

6° Une étude des phénomènes paramagnétiques des ferronickels a permis de contrôler divers résul-

Exemples de saturations (alliages γ).

Champ réellement agissant : H	$\frac{10^4}{H}$	Déviation en m/m (toutes corrections faites)
Alliage 29,7 % Ni ; température : + 15°.		
5960	1,68	71,3
5420	1,85	69,94
4790	2,09	68,93
4062	2,46	67,03
3543	2,82	65,48
3002	3,33	64,07
2647	3,78	62,61
2270	4,40	61,21
Alliage 31,3 % Ni ; température : + 15°.		
5685	1,755	107,9
4498	2,22	106,35
4107	2,43	105,53
3770	2,65	105,14
3425	2,92	104,58
3060	3,27	104,11
2695	3,72	103,24
2500	4,00	102,88
Alliage 31,8 % Ni ; température : + 14° 5.		
5795	1,725	111,15
4560	2,19	110,28
4164	2,40	109,83
3826	2,615	109,45
3657	2,73	109,21
3294	3,04	108,87
2934	3,40	108,53
2549	3,92	108,01
2194	4,55	107,32
Alliage 33,3 % Ni ; température : + 15°.		
4890	2,045	203,1
3705	2,70	202,26
3307	3,02	202,04
2970	3,37	201,81
2624	3,81	201,47
2257	4,43	201,16
1889	5,29	200,87
1523	6,57	200,43
Alliage 33,8 % Ni ; température : + 15°.		
5460	1,86	155,77
4260	2,35	155,53
3863	2,59	155,39
3523	2,84	155,43
2990	3,34	155,00
2627	3,80	154,68
2240	4,46	154,47

tats antérieurs, de tracer les courbes relatives respectivement aux constantes de Curie et aux points de Curie et de tenter une identification des phénomènes irréversibles dans le domaine paramagnétique.

7° Je me suis efforcé d'analyser les caractères de la transformation allotropique dans les ferronickels.

8° Enfin l'examen d'un fer météorique spécialement choisi a mis en évidence les rapports existant avec les ferronickels artificiels et permis de déterminer magnétiquement la composition analytique de la taenite, ainsi que celle de la camacite.

Quelques mesures paramagnétiques.

Nickel		87,7 % nickel		80,2 % nickel		67,0 % nickel		57,7 % nickel		43,5 % nickel	
Tempér. centigr.	1/χ	Tempér. centigr.	1/χ	Tempér. centigr.	1/χ	Tempér. centigr.	1/χ	Tempér. centigr.	1/χ	Tempér. centigr.	1/χ
441°5	11690	638°5	10800	678°5	7380	689,0	4160	648°	2630	476° c.	1800
476,3	17500	680	14650	734	11180	723,7	6050	673	3800	502	2875
511,8	23900	724,6	19000	780,5	14940	752	7560	697	4950	566	5400
541	29150	762	22830	811,7	17400	780,6	9270	721	6300	608,5	7200
572	34500	810,7	27710	843,5	19280	812,2	11130	748	7600	671	9940
606,3	41060	837	30450	864,3	21700	855	13720	774	9080	721	11920
636,2	46250	835.2	30250	906	25100	913,5	17300	803	10450	758	13335
667,7	52100	878	34670	959,8	29550	1004	22820	830	11880	797	14970
711,9	60450	918,5	38900	1024,4	34980	971,6	20670	900	15350	844,5	16870
741,2	65300	945	41450			651,5	2342			885	18600
770,3	70430	1002,7	47380							919	20000
813,8	78200	978,4	44800							954	21420
840,5	82500	855,4	32360							996	23150
868.5	87500	780,6	24720								
914,4	94250										
952	100200										
986	105100										
967	102300										
936,8	97600										
843,0	82450										
615	42°00										

39 % nickel		35,3 % nickel		29,7 % nickel		19,0 % nickel		Fer pur	
Tempér. centigrade	1/χ	Tempér. centigrade	1/χ	Tempér. centigrade	1/χ	Tempér. centigrade	1/χ	Tempér. centigrade	1/χ
425	2655	980° C.	24000	997°	26460	1032	30600	777	150
501	4640	966,5	23530	945	24750	1003	29890	786,5	390
	5500 après correction	921	21900	890,4	23040	940	28500	800,5	688
		913	21630	814	20580	856,4	26400	814	1065
549	7200	894,5	20980	777	19380	747	23820	826	1330
	7500 après correction	891	20850	748,2	18480	704,2	22800	833,8	1690
		850	19400	708,5	17200	652	21520	845,5	2090
605	9480	786	17150	670,5	15970	597	20200	857	2495
670	11970	744	15710	606	14000	524	17000	873	3070
746	14900	719,3	14770	566	11400	480	14100	888	3640
829	17900	686	13650	508	6500	432	10200	897	4150
904	20850	673	13200	438	2900	402	4500	907,5	4750
956,5	22860	615	11150	395	2000	444	5150	transformation β - γ	
982,5	23850	686	10200	346	1500	505	6800		
		572	9600	308	1200	576	11700	924	37200
		472	6200	230	800	688	22600	968	37400
		441	5050	refroidissement jusqu'à + 20° et ensuite échauffement.		381	3250	1040	37880
		418	4100			337	2000	1092	38150
		381	3150					1125	38400
		357	2400					1162	38600
				225	750			935	37200
				318	1230			889	36950
				374	1550			γ — β transformation à température fixe : 889° C.	
				430	2300				
				496	4400				
				568	9000			(série de mesures différente de celle qui est représentée fig. 43.)	
				604	13000				
				670	16040				
				726	17800				
				783	19580				
				867,5	22240				

BIBLIOGRAPHIE

1. **Alder :** Thèse Zurich, 1916.
2. **Andrews (Miss Mary R.) :** Phys. Rev. 1922.
3. **Arnold** et **Elmen :** Journal of Franklin Inst., t. XCCV (1923), p. 621.
4. **Benedicks (C.) :** Internationaler Kongress Dusseldorff (1910) ; Revue de Métallurgie, vol. VIII (janvier 1911).
5. **Boudouard :** Rev. de Métallurgie (1904), p. 80.
6. **Burgess** et **Aston:** Met. and Chem. Eng., VIII (1910) page 23.
7. **Chevenard (P.) :** Revue de Métallurgie XI (1914), p. 841, XIV (1917), p. 618 ; C. R., CLIX, p. 53 (1914), CLXX, p. 1499 (1920), CLXXI (1920), p. 93. CLXXII, p. 594 (1921) ; Bulletin Soc. Ing. Civils, 1923 (août-septembre).
8. Circular of the Bureau of Standards N° 58. Department of Commerce. Washington, 1923.
9. **Dumas (A.) :** Annales des Mines, Mémoires I, p. 357 (1902).
10. **Foëx (G.) :** Thèse Strasbourg 1921.
11. **Fraenkel** et **Tammann :** Uber meteorisches Eisen, Zeitsch. fur anorg Chemie, LX (1908), 416
12. **Gans (R.) :** Electronentheorie les Ferromagnetismus (aus der Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1911).
13. **Guertler** et **Tammann :** Zeitschr. fur anorg. Chemie, XLV (1905), p. 205.
14. **Guillaume (Ch. Ed.) :** Arch. Sc. Phys. Nat. 1898 ; Rev. gén. des Sciences, XIV, pp. 705 et 764 (1903) ; Les applications des aciers au nickel, Paris (1904), C. R., CLXXI, p. 1039 (1920).
15. **Guillaume (Ch. Ed) :** Proc. Physical Soc. of London XXXII (1920), p. 374.
16. **Guillet (L.) :** Bulletin Soc. Ing. Civils, fév. 1904. Les aciers spéciaux, 2 vol., Paris (Dunod) (1904 et 1905).
    Guillet (L.) et **Portevin (A.) :** Précis de métallographie microscopique et de macrographie. Paris (Dunod), 1924.
16 bis. **Guillet (L.)** et **Portevin (A.) :** Précis de métallographie, p. 81.
17. **Hanson** et **Hanson :** J. Iron and Steel Inst., CII (1920), p. 39.
18. **Hegg (F.) :** Thèse Zurich 1910.
19. **Honda (K.)** et **Takagi (H.) :** Science Reports Tôhoku Imp. Univ., VI (1917), p. 321.
20. **Honda (K.)** et **Takagi (H.):** Science Reports Tôhoku Imp. Univ., VI (1918), p. 338.
21. **Honda (K.)** et **Takagi (H.) :** J. Iron and Steel, Inst., C (1919), p. 353.
22. **Honda (K.)** et **Kido :** Science Reports Tôhoku Imp. Univ., IX (1920), p. 221.
23. **Hopkinson :** Proceed. Royal Soc. of London, vol. 47, 48, 50.
24. **Ingersoll and Others (L. H.) :** Phy. Rev., vol. XVI (2 août 1920), p. 126.
25. **Mc Keehan :** Phys. Rev., avril 1924
26. **Kopp (W.) :** Thèse Zurich 1919.
27. **Langevin (P.) :** Ann. chim. Phys., 8e série, t. V, p. 70 (1905).
28. **Perrier** et **Kamerlingh Onnes :** Comm. Leyden, n° 139.
29. **Preuss :** Thèse Zurich 1912.
30. **Renker :** Thèse Zurich 1913.
31. **Ribaud (G.) :** Bulletin de la Direction des inventions, mars 1922, janv. 1923. Théorie du four à induction HF : J. de Phys., juin 1923, p. 185. Bull. de la Soc. Française des Electriciens, nov. 1923.
32. **Ruer** et **Schuz :** Metallurgie, VII (1910) p. 415.
33. **Schleicher et Guertler :** Zeitschrift Elektrochem., XX, p. 237 (1914).
34. **Stodart** et **Faraday :** Experiments on the alloys of steel made with a view to its improvement (Quarterly Journal of Science, IX, 1820).
35. **Terry (Earle M.) :** Phys. Rev., 2e série, IX (1917), p. 394.
36. **Treadwel** et **Goscinny :** Analyse quantitative, troisième édition, p. 567.
37. **Treadwel** et **Goscinny :** Analyse quantitative, pages 158 et 124.
38. **Weiss (P.) :** J. de Phys., VIII (3) (1899), p. 542.
39. **Weiss (P.) :** Arch. des Sc. Phys. et Nat., 4e pér., t. XXIX (1910, p. 175 ; J. de Phys., 4e série, t. IX (1910), p. 373.
40. **Weiss (P.) :** J. de Phys., t. VI (1907), p. 666.
41. **Weiss (P.) :** J. de Phys., t. VI (1907), p. 661 ; J. de Phys., nov.-déc. (1911).
42. **Weiss (P.) :** J. de Phys., t. IV, p. 169.
43. **Weiss (P.)** et **Kamerlingh Onnes :** Comm. phys. Labor. Leiden, n° 114 (1910).
44. **Weiss (P.)** et **Foëx (G.):** Arch. des Sc. phys. et Nat , (1911). Genève.
45. **Weiss (P.)** et **Forrer (R.):** Arch. des Sc. phys. et Nat. V (1923), pp. 300-301.
46. **Weiss (P.)** et **Forrer (R.) :** C. R., t. CLXXVIII, pp. 1046, 1347, 1448, 1670 (1924).
47. **Yensen :** Journal Am. Inst. Elec. Eng., XXXIX (1920), p. 396.
48. **Ziegler :** Thèse Zurich 1915.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LES HYDRATES DE GAZ

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 21 avril 1925,
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
P. Th. MULLER

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 22 avril 1925,
Le Recteur de l'Académie,
Directeur Général de l'Instruction Publique
et des Beaux-Arts :
S. CHARLÉTY